

EP

US

PCT

特 許 協 力 条 約

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
 (PCT 18条、PCT規則43、44)

出願人又は代理人 の書類記号 P-26667	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP97/01939	国際出願日 (日.月.年) 06.06.97	優先日 (日.月.年) 10.06.96	
出願人(氏名又は名称) 日鉄鉱業株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT 18条)の規定に従い出願人に送付する。
 この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。
2. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。
3. ☐ この国際出願は、ヌクレオチド及び/又はアミノ酸配列リストを含んでおり、次の配列リストに基づき国際調査を行った。
 - ☐ この国際出願と共に提出されたもの
 - ☐ 出願人がこの国際出願とは別に提出したもの
 - ☐ しかし、出願時の国際出願の開示の範囲を越える事項を含まない旨を記載した書面が添付されていない
 - ☐ この国際調査機関が書換えたもの
4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
 - ☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。
5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
 - ☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。
6. 要約書とともに公表される図は、
 第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。 ☐ なし
 - ☐ 出願人は図を示さなかった。
 - ☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.¹ C09C3/00 C08K9/00 C09D11/00 A61K7/02
 C09K3/00 C10M125/04 C10M171/06
 // C10N20:06 C10N40:14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.¹ C09C3/00 C08K9/00 C09D11/00 A61K7/02
 C09K3/00 C10M125/04 C10M171/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1997年
 日本国実用新案掲載公報 1996-1997年
 日本国登録実用新案公報 1994-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 60-169412, A (株式会社資生堂) 2. 9月. 1985 (02. 09. 85) 特許請求の範囲, 第1頁, 左上欄, 第4-17行&DE, 3433657, A1&US, 4623396, A	1-3, 6, 7
X	J P, 2-16044, A (フレックス プロダクツ インコーポレーテッド) 19. 1月. 1990 (19. 01. 90) 特許請求の範囲&US, 4838648, A &EP, 341002, A1&CA, 1319052, A&DE, 68923036, E&ES, 2072901, T3	1-3, 6, 7
X	J P, 3-120351, A (株式会社精工社) 22. 5月. 1991 (22. 05. 91) 特許請求の範囲, 第3頁, 右上欄, 第2行-第3頁, 左下欄, 第2行 (ファミリーなし)	1-3, 6, 7

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 08. 97

国際調査報告の発送日

26-08-97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 4-168163, A (アイシン化工株式会社 トヨタ自動車株式会社) 16 6月, 1992 (16. 06. 92) 特許請求の範囲, 第2頁, 右上欄, 第18行 -第2頁, 左下欄, 第6行 (ファミリーなし)	1-4, 6, 7
P	J P, 8-302237, A (ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト) 19 11月, 1996 (19. 11. 96) 特許請求の範囲 & E P, 741170, A 1 & D E, 19516181, A 1	1-4, 6, 7
X	J P, 44-3083, B (財団法人応用光学研究所) 08. 02月, 1969 (0 8. 02. 69) 特許請求の範囲, 第2頁, 右欄, 第22行-第3頁, 左欄, 第3行 (ファミリーなし)	1-3, 5-7
X	J P, 58-177911, A (株式会社資生堂) 18. 10月, 1983 (18. 10. 83) 特許請求の範囲, 第2頁, 左下欄, 第19行-第3頁, 左上欄, 第13 行 (ファミリーなし)	1, 5-7
X	J P, 1-158077, A (株式会社資生堂) 21. 6月, 1989 (21. 06 . 89) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3, 5-7
X	J P, 3-93898, A (三菱化成株式会社) 18. 4月, 1991 (18. 04 . 91) 特許請求の範囲, 第2頁, 右上欄, 第3行-第2頁, 左下欄, 第3行 (ファ ミリーなし)	1-8
A	J P, 64-6093, A (旭化成工業株式会社) 10. 1月, 1989 (10. 0 1. 89) 特許請求の範囲, 第3頁, 左上欄, 第20行-第3頁, 左下欄, 第19行 & U S, 5607617, A	1-8
A	J P, 2-29472, A (株式会社リコー) 31. 1月, 1990 (31. 01. 90) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C09C3/00, C08K9/00, C09D11/00, A61K7/02, C09K3/00,
C10M125/04, C10M171/06 // C10N20:06, C10N40:14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C09C3/00, C08K9/00, C09D11/00, A61K7/02, C09K3/00,
C10M125/04, C10M171/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996	Jitsuyo Shinan Keisai
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997	Koho
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997	1996 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X ✓	JP, 60-169412, A (Shiseido Co., Ltd.), September 2, 1985 (02. 09. 85), Claim; page 1, upper left column, lines 4 to 17 & DE, 3433657, A1 & US, 4623396, A	1-3, 6, 7
X ✓	JP, 2-16044, A (Flex Products, Inc.), January 19, 1990 (19. 01. 90), Claim & US, 4838648, A & EP, 341002, A1 & CA, 1319052, A & DE, 68923036, E & ES, 2072901, T3	1-3, 6, 7
X ✓	JP, 3-120351, A (Seikosha Co., Ltd.), May 22, 1991 (22. 05. 91), Claim; page 3, upper right column, line 2 to lower left column, line 2 (Family: none)	1-3, 6, 7
X ✓	JP, 4-168163, A (Aisin Chemical Co., Ltd., Toyota Motor Corp.), June 16, 1992 (16. 06. 92), Claim; page 2, upper right column, line 18 to lower left column, line 6 (Family: none)	1-4, 6, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search August 15, 1997 (15. 08. 97)	Date of mailing of the international search report August 26, 1997 (26. 08. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

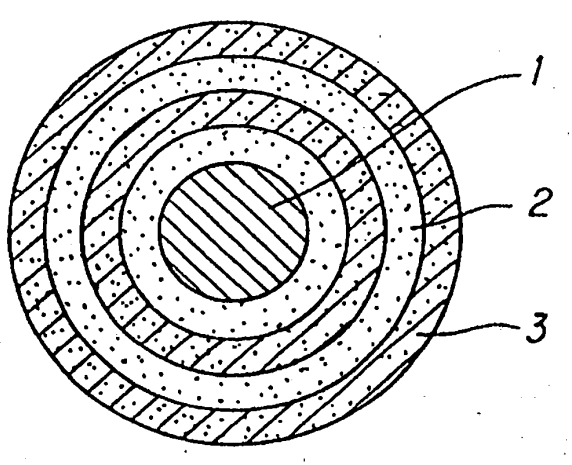
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01939

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P ✓	JP, 8-302237, A (BASF AG.), November 19, 1996 (19. 11. 96) Claim & EP, 741170, A1 & DE, 19516181, A1	1-4, 6, 7
X ✓	JP, 44-3083, B (Zaidan Hojin Oyo Kagaku Kenkyusho), February 8, 1969 (08. 02. 69), Claim; page 2, right column, line 22 to page 3, left column, line 3 (Family: none)	1-3, 5-7
X ✓	JP, 58-177911, A (Shiseido Co., Ltd.), October 18, 1983 (18. 10. 83), Claim; page 2, lower left column, line 19 to page 3, upper left column, line 13 (Family: none)	1, 5-7
X ✓	JP, 1-158077, A (Shiseido Co., Ltd.), June 21, 1989 (21. 06. 89), Claim (Family: none)	1-3, 5-7
X ✓	JP, 3-93898, A (Mitsubishi Chemical Corp.), April 18, 1991 (18. 04. 91), Claim; page 2, upper right column, line 3 to lower left column, line 3 (Family: none)	1 - 8
A ✓	JP, 64-6093, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), January 10, 1989 (10. 01. 89), Claim; page 3, upper left column, line 20 to lower left column, line 19 & US, 5607617, A	1 - 8
A ✓	JP, 2-29472, A (Ricoh Co., Ltd.), January 31, 1990 (31. 01. 90), Claim (Family: none)	1 - 8

(51) 国際特許分類6 C09C 3/00, C08K 9/00, C09D 11/00, A61K 7/02, C09K 3/00, C10M 125/04, 171/06 // C10N 20:06, 40:14	A1	(11) 国際公開番号 WO97/47693 (43) 国際公開日 1997年12月18日(18.12.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01939 (22) 国際出願日 1997年6月6日(06.06.97) (30) 優先権データ 特願平8/147417 1996年6月10日(10.06.96) 特願平8/147418 1996年6月10日(10.06.96) 特願平8/147421 1996年6月10日(10.06.96) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日鉄鉱業株式会社(NITTETSU MINING CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目3番2号 Tokyo, (JP) (71) 出願人 ; および (72) 発明者 中塚勝人(NAKATSUKA, Katsuto)(JP/JP) 〒982-02 宮城県仙台市太白区茂庭台四丁目3番5-1403号 Miyagi, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 新子貴史(ATARASHI, Takafumi)(JP/JP) 〒190-01 東京都西多摩郡日の出町平井字欠下2番1号 日鉄鉱業株式会社内 Tokyo, (JP)	(74) 代理人 弁理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.) 〒107 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AU, CA, CN, KR, NO, SG, US, ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title: MULTILAYER COATED POWDER (54) 発明の名称 多層膜被覆粉体 (57) Abstract A pigment powder which, without the use of a dye and a pigment, can color a light substrate powder and can be dispersed in a fluid to design a single color pigment for a color ink of blue, green, yellow or the like and a filler for plastic and paper and has a stable hue. A material powder for color cosmetics which can design a single color powder for mascara and eyebrow pencil and can absorb ultraviolet and infrared rays harmful to the skin. A light powder which can be dispersed in a fluid to prepare a material for an electrorheology fluid, particularly a material for a color fluid. A multilayer coated powder comprising a powder nucleus particle (1) having a specific gravity of 0.1 to 10.5, such as an acrylic resin particle or an inorganic hollow particle and a plurality of thin coatings (such as a titanium dioxide layer, a titania layer, a polystyrene layer, or a metallic silver layer) (2,3) provided on the surface of the nucleus particle (1), the thin coatings being different from each other in refractive index. 		

(57) 要約

染料や顔料を用いずとも、軽い基体粉体に着色し流体中に分散して青、緑、黄色などの単色のカラーインキ用顔料およびプラスチック・紙用フィラーを設計することができ、安定な色調の顔料粉体を提供すること、また、マスカラやまゆずみなどの単色の着色粉体を設計することができ、かつ皮膚に有害な紫外線や赤外線を吸収することができるカラー化粧品原料粉体を提供すること、更に、流体中に分散して電気レオロジー流体原料とすることができる軽い粉体、特にカラー流体原料とすることができる着色粉体を提供することを目的とするものである。

アクリル樹脂粒子や無機中空粒子などの比重0.1~10.5の粉体核粒子1の表面に複数の屈折率の異なる薄い被膜層（二酸化チタン膜、チタニア膜、ポリスチレン膜、金属銀膜など）2, 3を有することを特徴とする多層膜被覆粉体。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MR	モリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MW	モザンビーク	UG	ウガンダ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	NL	オランダ	VN	ヴィエトナム
CH	スイス	JP	日本	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CM	コモロ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KR	韓国	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	RU	ロシア連邦		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LK	スリランカ				

明 細 書

多層膜被覆粉体

技術分野

本発明は多層膜被覆粉体ならびにそれを用いた顔料、化粧品原料および電気レオロジー流体用粉体に関するものであり、詳しくは、カラーインキ用およびプラスチック・紙用フィラーとして用いられる顔料粉体、軽い粉体のカラー化粧品原料に関するもの、更に、印加電圧の作用（ON、OFF、電圧の変化）によって見掛けの粘度を迅速かつ可逆的に変化させることが可能であり、さらには流動性を全く示さないゲル状態にまで変化させることが可能で、クラッチ、バルブ、ダンパー、ブレーキ、ショックアブソーバー、アクチュエーター等への応用が考えられる電圧応答性に優れた電気レオロジー流体に用いられる粉体に関するものである。さらに、本発明は、その粉体の性質により流体の流動状態を調べるために使用される標識用粒子、例えばレーザードップラー法による流動状態計測用トレーサーに適用できる、電気レオロジー流体の性質を利用する粉体に関するものである。

背景技術

本発明者らは先に、金属粒子又は金属化合物粒子だけが備える性質のほかに別の性質を合わせ持ち、複合した機能を有する粉体を提供するために、金属又は金属化合物の基体粒子の表面に、均一な $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚みの、前記基体粒子を構成する金属とは異種の金属を成分とする金属酸化物膜を有する粉体を発明した（特開平6-228604号公報）。また、本発明者らは前記の粉体をさらに改良し、金属酸化物膜単独ではなく、金属酸化物膜と金属膜とを交互に複数層有するようにした粉体も発明した（特開平7-90310号公報）。

これらの粉体を製造するには、基体粒子の上に均一な厚さの金属酸化物膜を複数層設けることが必要であって、そのためには金属塩水溶液から金属酸化物又はその前駆体である金属化合物を沈殿させることが難しいので、本発明者らは、金

属アルコキシド溶液中に前記の基体粒子を分散し、該金属アルコキシドを加水分解することにより、前記基体粒子上に金属酸化物膜を生成させる方法を開発し、この方法によって薄くてかつ均一な厚さの金属酸化物膜を形成することができるようになり、特に多層の金属酸化物膜を形成することが可能になった。

これらの多層膜被覆粉体はある基体粒子だけが備える性質のほかに別の性質を合わせ持ち、複合した機能を有する粉体として、主に顔料、化粧品原料用原料および電気レオロジー流体用粉体等に用いることが試みられた。

電気レオロジー流体（ERF）用粉体に関して、電気レオロジー流体は、電気粘性流体、電気応答流体とも呼ばれているものであり、通常は液体状態であり流動性を示すが、高電圧の印加により著しく粘度が上昇し、さらには流動性を全く示さないゲル状態にまで変化する機能性流体である。

このような流体としては、これまである種の高分子溶液、各種粒子を分散させた懸濁液が提案されているが、前者は印加電圧に対する粘度増加率が小さく、電気レオロジー流体として十分な機能を示さず、これまで主として後者の粒子分散系流体を中心に検討がなされている。すなわち、粒子分散系のERFは、高分子溶液系と比べて比較的良好な電圧印加による粘度増加（ウインズロー効果）を示すものである。

ところで、電気レオロジー流体の油性媒体中に分散させる粒子として、これまでシリカ、イオン交換樹脂、チタン酸バリウム、含水フェノール樹脂、結晶性ゼオライト、セルロース、澱粉、大豆カゼインなどの無機および有機物質が知られている（特公昭45-10048号公報、特開昭48-17806号公報、特公昭58-32197号公報、特開昭58-179259号公報、特開昭63-185812号公報、特開平4-89893号公報など）。

また、無機物はERF効果が大きく、ポリマー粒子は分散性が良いということから、ポリマー粒子の表面に無機物の微粒子を付着させて無機・有機複合型の二重構造とし、電気レオロジー流体用粉体とすることも提案されている（「月刊トライボロジ」1994年8月号24頁）。

しかしながら、金属や金属化合物を基体とする粉体はインキに使用する場合、比重が大きく使用前に液中で沈降しやすいため、分散が容易でなく均一化しにく

いという問題がある。また、インキ用粉体やプラスチック用フィラーなどに用いるためには着色が必要であるが、メカノケミカル法では顔料自体も粉碎されるため、顔料粒子径が小さくなり色が薄くなるため染料などで着色することが必要となる。また、プラスチック用フィラーとして樹脂中に分散させるため混練する際にメカノケミカル法で形成された殻から粉体粒子が剝離し、このため色が変化することがあるという問題がある。

化粧品原料、特に乳液状化粧品原料についても使用しにくいという問題がある。また、例えば樹脂粉体表面に酸化チタン等の粒子を付着させた場合、使用中に表面の被覆殻から粉体粒子が剝離し、このため色が変化することがあるという問題がある。

さらに、前述した従来技術の中、前記無機・有機複合型のERFについては、その構造上、無機物の微粒子を分散性の良いポリマー粒子（コア部）の表面に付けた形態であるため、以下のような問題がある。すなわち、樹脂粉体表面に酸化チタンなどの微粒子を付着させた場合、作動中にこれら表面に被覆された粉体が剝離することがある。

また、電気レオロジー流体用粒子をカラープリンターインク用粉体およびカラーディスプレイ用粉体などに使用するためには、その粒子を着色することが必要であるが、従来の電気レオロジー流体はカラー化されておらず、カラー化できればヘルツ方式（C. H. Hertz et al 安居院 猛ほか著「リアルカラーハードコピー」産業図書株式会社、平成5年10月8日発行、56頁参照）などのプリンターに使用可能になる。

従って、本発明の目的は、これらの問題を解消し、染料や顔料を用いずとも、軽い基体粉体に着色し流体中に分散して青、緑、黄色などの単色のカラーインキ用顔料およびプラスチック・紙用フィラーを設計することができ、安定な色調の顔料粉体を提供すること、また、マスカラやまゆずみなどの単色の着色粉体を設計することができ、かつ皮膚に有害な紫外線や赤外線を吸収することができるカラー化粧品原料を提供すること、更に、流体中に分散して電気レオロジー流体原料とすることができる軽い粉体、特にカラー流体原料とすることができる着色粉体を提供することを目的とするものである。

発明の開示

本発明者らは、鋭意研究を進めた結果、粉体表面に屈折率の異なる多層の薄膜を形成することにより多層膜の反射光干渉波形を調整し、染料や顔料を用いずとも青、緑、黄色などの安定な色調の着色粉体が見出され、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は下記的手段により達成することができる。

- (1) 比重 0.1～10.5 の基体粒子の表面に複数の屈折率の異なる被膜層を有することを特徴とする多層膜被覆粉体。
- (2) 複数の被膜層の少なくとも 1 層が無機金属化合物層であることを特徴とする前記 (1) の多層膜被覆粉体。
- (3) 前記無機金属化合物層が金属酸化物膜層であることを特徴とする前記 (2) の多層膜被覆粉体。
- (4) 複数の被膜層の少なくとも 1 層が金属層または合金層であることを特徴とする (1) の多層膜被覆粉体。
- (5) 複数の被膜層の少なくとも 1 層が有機物層であることを特徴とする前記 (1) の多層膜被覆粉体。
- (6) 前記 (1)～(5) のいずれかの多層膜被覆粉体を用いた顔料粉体。
- (7) 前記 (1)～(5) のいずれかの多層膜被覆粉体を用いた化粧品用原料。
- (8) 前記 (1)～(5) のいずれかの多層膜被覆粉体を用いた電気レオロジー流体用粉体。

本発明において、多層膜被覆粉体の基体を構成する比重 0.1～10.5 の基体粒子は特に限定されるものではなく、有機物でも無機物でもよい。この場合、基体の比重は流動性、浮遊性の面から 0.1～5.5 が好ましく、より好ましくは 0.1～2.8 の範囲である。基体の比重が 0.1 未満では液体中の浮力が大きすぎ、膜を多層あるいは非常に厚くする必要があり、不経済である。一方、10.5 を超えると、浮遊させるための膜が厚くなり、同様に不経済であり、さらに化粧品などの場合、粒径が大きすぎるとザラザラとした触感があり不適である。

顔料粉体、化粧品用原料粉体においては、後述する被覆膜製膜工程の焼成の熱による影響を受けないことから無機物が好ましい。一方、電気レオロジー流体用

粉体としては、液体の分散性の点から樹脂粒子等の有機物であることが好ましい。

樹脂粒子の具体例としては、セルロースパウダー、酢酸セルロースパウダー、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリエステル、メラミン樹脂、ポリウレタン、酢酸ビニル樹脂、ケイ素樹脂、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、エチレン、プロピレン及びこれらの誘導体の重合または共重合により得られる球状または破碎の粒子などが挙げられる。特に好ましい樹脂粒子はアクリル酸またはメタアクリル酸エステルの重合により得られる球状のアクリル樹脂粒子である。

無機物としてはシラスバルーン（中空ケイ酸粒子）などの無機中空粒子、微小炭素中空球（クレカスフェア）、電融アルミナバブル、アエロジル、ホワイトカーボン、シリカ微小中空球、炭酸カルシウム微小中空球、炭酸カルシウム、パーライト、タルク、ベントナイト、合成雲母、白雲母など雲母類、カオリン等を用いることができる。

本発明の多層膜被覆粉体において、比重 0.1 ~ 10.5 の基体粒子の表面に形成される複数の被膜層は、それらの屈折率が互いに異なるものであることが必要であり、それらの被膜層を構成する材料は無機金属化合物、金属または合金、および有機物のうちから任意に選択することが望ましい。

この複数の被膜層は、いずれも緻密で連続した膜であることによって、その特性を優れたものとすることができる。

被膜層を構成する無機金属化合物としては、その代表的なものとして金属酸化物が挙げられ、具体例として例えば鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム、ケイ素、カルシウム、マグネシウム、バリウムなどの酸化物、あるいはチタン酸バリウム、チタン酸鉛など、これらの複合酸化物が挙げられる。さらに、金属酸化物以外の金属化合物としてはフッ化マグネシウム、フッ化カルシウムなどの金属フッ化物、鉄窒化物などの金属窒化物、硫化亜鉛、硫化カドミウムなどの金属硫化物、炭酸カルシウムなどの金属炭酸塩、磷酸カルシウムなどの金属磷酸塩、金属炭化物などが挙げられる。特に、シリカ等は、多層膜被覆粉体としての特性を良く与えるものである。

被膜層を構成する金属単体としては金属銀、金属コバルト、金属ニッケル、金

属鉄などが挙げられ、金属合金としては鉄・ニッケル合金、鉄・コバルト合金、鉄・ニッケル合金窒化物、鉄・ニッケル・コバルト合金窒化物などが挙げられる。

被膜層を構成する有機物としては、基体を構成する上記の有機物と同一でも異なってもよく、特に限定されるものではないが、好ましくは樹脂である。樹脂の具体例としては、セルロース、酢酸セルロース、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリエステル、メラミン樹脂、ポリウレタン、酢酸ビニル樹脂、ケイ素樹脂、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、エチレン、プロピレン及びこれらの誘導体の重合体または共重合体などが挙げられる。

このように、被膜層を構成する材料として種々の材料を使用することができるが、それらの材料の組合せは各被膜層の屈折率を考慮した上で、顔料や塗料の種類、目的、被塗布物などに応じて適宜選択することが必要である。

粉体が化粧品原料用の場合、当然のことながら最外層の被膜層を構成する材料は生体に対して不活性であるか、少なくとも悪影響を及ぼさないものでなければならない。そのような材料の代表例として二酸化チタンを挙げることができる。

また、二酸化チタンは、UV波を特異的に吸収するという性質を持つことから、有効であるといえる。また、金属膜と酸化チタン膜を使用し、膜厚を適当に制御することにより、赤外域全域において高い反射率を有する粉体とすることができ、UVならびにIRカット化粧料とすることもできる。

被覆層に有機物を用いる場合、他の層については、金属酸化物膜からなるものであることが好ましい。

本発明において、被覆される有機物粉体の形状はどのような形状でもよい。例えば粉碎物のような不定形でも被覆および着色は可能であるが、特に球状のものが好ましい。

本発明の多層膜被覆粉体の粒径は、特に限定されず、目的に応じて適宜調整することができるが、通常は0.01 μm ～数mmの範囲である。ただし、カラーの場合には可視光干渉を用いた色材とする場合には、粒径を0.06～1000 μm にするのが好ましい。

電気レオロジー流体に使用される場合、液状媒体は絶縁性媒体であり、使用条件において液状の電氣的絶縁性を有する高沸点物質であれば、特に制限はなく、

通常よく使用されるものとして、石油系潤滑剤、トランス油、シリコン油、セバシン酸ジブチル、塩化パラフィン、臭化アルキル、芳香族ポリカルボン酸のアルキルエステル、ハロフェニルアルキルエーテル、フッ素系オイルなどが例示される。

この絶縁性媒体への上記粉体の添加量は10～50容積%である。10容積%未満の場合、電圧印加に対する粘度変化率が小さく、電気レオロジー流体として特性が低い。50容積%を越える場合、電圧を印加しない通常時の粘度も高くチクソトロピックな挙動を示すようになり不適當である。

前記複数の被膜層を構成する各単位被膜層は、特定の同一波長の干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムを有するように各単位被膜層の膜厚を設定したものであることが望ましい。さらに好ましくは、各単位被膜層の膜厚の設定は、下記式

(1) :

$$N \times d = m \times \lambda / 4 \quad (1)$$

〔但し、Nは複素屈折率、dは基本膜厚、mは整数（自然数）、 λ は前記干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムの波長を表し、Nは下記式(2) :

$$N = n + i \kappa \quad (2)$$

(nは各単位被膜層の屈折率、iは複素数、 κ は減衰係数を表す)〕

を満たす基本膜厚とし、屈折率の減衰係数 κ による位相ずれ、膜界面での位相ずれ、屈折率の分散および粒子形状に依存するピークシフトからなる関数より、各単位被膜層が前記特定の同一波長の干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムを有するように、該各単位被膜層の実膜厚を補正したものである。

その膜の形成方法としては、その形成する物質に応じて次のような方法を挙げることができるが、その外の方法を使用することもできる。

(1) 有機物膜（樹脂膜）を形成する場合

a. 液相中での重合法

基体となる粒子を分散させて乳化重合させることにより、その粒子の上に樹脂膜を形成させる方法などが使用できる。

b. 気相中での製膜法（CVD）（PVD）

(2) 無機金属化合物膜を形成する場合

a. 液相中での固相析出法

基体となる粒子を金属アルコキシド溶液中に分散し、金属アルコキシドを加水分解することにより、その粒子の上に金属酸化物膜を形成する方法が好ましく、緻密な金属酸化物膜を形成することができる。また、金属塩水溶液の反応により粒子の上に金属酸化物膜等を形成することができる。

b. 気相中での製膜法 (CVD) (PVD)

(3) 金属膜あるいは合金膜を形成する場合

a. 液相中での金属塩の還元法

金属塩水溶液中で金属塩を還元して金属を析出させて金属膜を形成する、いわゆる化学メッキ法が使用される。

b. 気相中での製膜法 (CVD) (PVD)

金属の真空蒸着などにより、粒子の表面に金属膜を形成することができる。

次に一例として、高屈折率の金属酸化物と低屈折率の金属酸化物の交互多層膜を形成する方法について具体的に説明する。まず、チタンあるいはジルコニウムなどのアルコキシドを溶解したアルコール溶液に基体粒子を分散し、攪拌させながら水とアルコール及び触媒の混合溶液を滴下し、前記アルコキシドを加水分解することにより、基体粒子表面に高屈折率膜として酸化チタン膜あるいは酸化ジルコニウム膜を形成する。その後、この粉体を固液分離し、乾燥後、熱処理を施す。乾燥手段としては、真空加熱乾燥、真空乾燥、自然乾燥のいずれでもよい。また、雰囲気調整しながら不活性雰囲気中で噴霧乾燥機などの装置を用いることも可能である。熱処理は、酸化しない皮膜組成物は空気中で、酸化しやすい皮膜組成物は不活性雰囲気中で、 $150 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ (基体粒子が無機粉体の場合) または $150 \sim 500^{\circ}\text{C}$ (基体粒子が無機粉体以外の場合) で1分～3時間熱処理する。続いて、ケイ素アルコキシド、アルミニウムアルコキシドなどの、酸化物になったときに低屈折率となる金属アルコキシドを溶解したアルコール溶液に、前記の高屈折率膜を形成した粉体を分散し、攪拌させながら水とアルコール及び触媒の混合溶液を滴下し、前記アルコキシドを加水分解することにより、基体粒子表面に低屈折率膜として酸化ケイ素あるいは酸化アルミニウムの膜を形成する。その後、粉体を固液分離し、真空乾燥後、前記と同様に熱処理を施す。この操作

により、基体粒子の表面に2層の、高屈折率の金属酸化物膜と低屈折率の金属酸化物膜を有する粉体を得られる。さらに、この金属酸化物膜を形成する操作を繰り返すことにより、多層の金属酸化物膜をその表面上に有する粉体を得られる。その際、前記したように、高屈折率の金属酸化物膜と低屈折率の金属酸化物膜が交互に設けられている粉体とすることにより、高い反射率を有する粉体を得られ、白色度の高い粉体となる。

基体粒子または金属酸化物膜の表面に金属膜を設ける手段としては、上記無電解メッキ法による他、接触電気メッキ法によって設けることもでき、またスパッタリング法によって設けることもできる。しかしながら、接触電気メッキ法では粉体が電極に接触しないときにはメッキされず、スパッタリング法においては、粉体に金属蒸気が均一に当たらず、いずれの方法も各粉体ごとに被覆される膜厚が異なる。これに対して、無電解メッキによる皮膜形成法では緻密で均一な膜を形成でき、かつ膜厚を調節しやすいので好ましい。また金属膜は、金属酸化物膜と同様に皮膜形成後に加熱処理することが好ましい。

本発明の電気エレクトロレオロジー流体用粉体の場合、前記により多層膜を形成するに当たり、例えば比重の小さい基体粒子に金属薄膜を交互に製膜することにより、積層コンデンサーのように分極が大きくなると考えられ、比重が小さくて分極が大きい粒子が得られる。

また、強誘電体を着色用の干渉膜としても使用できるので、多層膜化することにより比重が小さく比誘電率の大きな粉体を得ることができる。特に、屈折率の高い膜としてチタン酸バリウム（屈折率1.8～2.3）やPZT（屈折率1.7～2.0）を製膜し、低屈折率膜との間で可視光多重干渉により着色すればカラー電気エレクトロレオロジー流体用粉体として好適である。

得られた粉体は、その粒子の形状が球形の場合には、電場において回転せずに瞬時に配向する。また、その粉体粒子が形状異方性がある場合には、電場の方向に平行に長い方向が配列する。

本発明の上記の粉体では、粉体表面に膜となって一体化しており、導電体の場合には電場の方向に対して正負両極に分極しすくなっている。同時に中心に絶縁体がある場合には、丁度コンデンサーのように対称的に分極する。

本発明の電気レオロジー流体（ERF）用の粉体は、有用性が高く、この粉体を用いることにより、印加電圧の作用（ON、OFF、電圧の変化）によって見掛けの粘度を迅速かつ可逆的に変化させることが可能であり、さらには流動性を全く示さないゲル状態にまで変化させることが可能である電気レオロジー流体を形成することができ、それは、クラッチ、バルブ、ダンパー、ブレーキ、ショックアブソーバー、アクチュエーター等への応用が考えられる電圧応答性に優れた電気レオロジー流体を形成することができる。さらに、本発明の粉体は、流体の流動状態を調べるために使用される標識用粒子、例えばレーザードップラー法による流動状態計測用トレーサーに適用することができる。

以下、図面を参照しながら本発明をさらに詳しく説明する。図1は、本発明の多層膜被覆粉体の概念的構造を示す断面図であって、比重0.1～10.5の基体粒子1を核とし、その表面に2層の、屈折率の異なる被膜層2、3がそれぞれ設けられている。

また、基体粒子の表面に形成する屈折率の異なる交互被覆膜の各層の厚さを調整することにより特別の機能を与えることができる。例えば、基体粒子の表面に、屈折率の異なる交互被覆膜を、次の式（1）を満たすように、被膜を形成する物質の屈折率 n と可視光の波長の4分の1の整数 m 倍に相当する厚さ d を有する交互膜を適当な厚さと枚数設けると、特定の波長 λ の光（フレネルの干渉反射を利用したもの）が反射または吸収される。

$$n d = m \lambda / 4 \quad (1)$$

この作用を利用して、基体粒子の表面に目標とする可視光の波長に対し式（1）を満たすような膜の厚みと屈折率を有する酸化物膜を製膜し、さらにその上に屈折率の異なる酸化物膜を被覆することを1度あるいはそれ以上交互に繰り返すことにより可視光域に特有の反射あるいは吸収波長幅を有する膜が形成される。このとき製膜する物質の順序は次のように決める。まず基体の屈折率が高いときには第1層目が屈折率の低い膜、逆の関係の場合には第1層目が屈折率の高い膜とすることが好ましい。

膜厚は、膜屈折率と膜厚の積である光学膜厚の変化を分光光度計などで反射波形として測定、制御するが、反射波形が最終的に必要な波形になるように各層の

膜厚を設計する。例えば、図2に示すように、多層膜を構成する各単位被膜の反射波形のピーク位置がずれた場合に白色の粉体となり、一方、図3に示すように各単位被膜の反射波形のピーク位置を精密に合わせると、染料や顔料を用いずとも青、緑、黄色などの単色の着色粉体とすることができる。

ただし、実際の粉体の場合、粉体の粒径、形状、膜物質および基体粒子物質の相互の界面での位相ずれ及び屈折率の波長依存性によるピークシフトなどを考慮して設計する必要がある。例えば、基体粒子の形状が平行平板状である場合には、粒子平面に形成される平行膜によるフレネル干渉は上記式(1)の n を次の式(2)の N に置き換えた条件で設計する。特に、粉体の形状が平行平板状である場合でも金属膜が含まれる場合には、式(2)の金属の屈折率 N に減衰係数 κ が含まれる。なお、透明酸化物(誘電体)の場合には κ は非常に小さく無視できる。

$$N = n + i\kappa \quad (i \text{ は複素数を表す}) \quad (2)$$

この減衰係数 κ が大きいと、膜物質および基体粒子物質の相互の界面での位相ずれが大きくなり、さらに多層膜のすべての層に位相ずれによる干渉最適膜厚に影響を及ぼす。

これにより幾何学的な膜厚だけを合わせてもピーク位置がずれるため、特に単色に着色する際に色が淡くなる。これを防ぐためには、すべての膜に対する位相ずれの影響を加味し、コンピュータシミュレーションであらかじめ膜厚の組合せが最適になるように設計する。

さらに、金属表面にある酸化物層のための位相ずれや、屈折率の波長依存性によるピークシフトがある。これらを補正するためには、分光光度計などで、反射ピークや吸収ボトムが最終目的膜数で目標波長になるよう最適の条件を見出すことが必要である。

球状粉体などの曲面に形成された膜の干渉は平板と同様に起こり、基本的にはフレネルの干渉原理に従う。したがって、着色方法も図2および図3のように白色および単色に設計することができる。ただし曲面の場合には、粉体に入射し反射された光が複雑に干渉を起こす。これらの干渉波形は膜数が少ない場合には平板とほぼ同じである。しかし、総数が増えると多層膜内部での干渉がより複雑になる。多層膜の場合もフレネル干渉に基づいて、反射分光曲線をコンピュータシ

ミュレーションであらかじめ膜厚の組合せが最適になるよう設計することができる。特に基体粒子表面への被膜形成の場合、基体粒子表面とすべての膜に対する位相ずれの影響を加味し、コンピュータシミュレーションであらかじめ膜厚の組合せが最適になるよう設計する。さらに、基体粒子表面にある酸化物層のためのピークシフトや屈折率の波長依存性によるピークシフトも加味する。実際のサンプル製造では設計した分光曲線を参考にし、実際の膜においてこれらを補正するために、分光光度計などで反射ピークや吸収ボトムが最終目的膜数で目標波長になるよう膜厚を変えながら最適の条件を見出さねばならない。不定形状の粉末に着色する場合も多層膜による干渉が起こり、球状粉末の干渉多層膜の条件を参考にし基本的な膜設計を行う。上記の多層膜を構成する各単位被膜のピーク位置は各層の膜厚により調整することができ、膜厚は溶液組成および反応時間および原料の添加回数による調整することができ所望の色に着色することができる。以上のように、反射ピークや吸収ボトムが最終目的膜数で目標波長になるよう膜形成溶液などの製膜条件を変えながら最適の条件を見出すことにより、白色および単色の粉末を得ることができる。また、多層膜を構成する物質の組合せおよび各単位被膜の膜厚を制御することにより多層膜干渉による発色を調整することができる。これにより、染料や顔料を用いなくても粉末を所望の色に鮮やかに着色することができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の多層膜被覆粉末の概念的構造を示す断面図であり、符号1は基体粒子、2は被覆層、3は被覆層を表す。図2は、白色に着色した粉末の多層膜を構成する各単位被膜の反射強度の分光波形を示すグラフである。図3は単色に着色した粉末の多層膜を構成する各単位被膜の反射強度の分光波形を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこの実施例のみに限定されるものではない。

実施例1

用途：顔料粉体

(1層目チタニアコーティング)

アクリル粉体（平均粒子径1.5 μm 、比重1.4）10 gに対しエタノール250 mlを加え分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を55℃に保持した。これにチタンイソプロポキシド3.5 gを加え攪拌した。さらにエタノール30 mlと水3.5 gの混合溶液を60分かけて滴下した後、2時間反応させ、十分な量のエタノールで希釈洗浄した後、真空乾燥機で180℃、8時間乾燥した。乾燥後、チタニアコート粉体A₁を得た。得られたチタニアコート粉体A₁は分散性が良く、それぞれ単粒子であった。また、この粉体A₁の分光反射曲線のピーク波長は455 nmであり、ピーク波長での反射率は32%で、淡い青色であった。

(2層目シリカコーティング)

チタニアコート粉体A₁ 10 gに対しエタノール100 mlを加え分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を55℃に保持した。これにシリコンエトキシド6 gとアンモニア水（29%）と水8 gを添加し、攪拌しながら3時間反応させた。反応後、十分な量のエタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で180℃、8時間乾燥した。乾燥後、シリカチタニアコート粉体A₂を得た。得られたシリカチタニアコート粉体A₂の分散性は非常に良かった。

(3層目チタニアコーティング)

シリカチタニアコート粉体A₂ 10 gに対しエタノール250 mlを加え分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を55℃に保持した。これにチタンイソプロポキシド3.4 gを加え攪拌した。さらにエタノール30 mlと水3.4 gの混合溶液を60分かけて滴下した後、2時間反応させ、十分な量のエタノールで希釈洗浄した後、真空乾燥機で180℃、8時間乾燥した。乾燥後、チタニアシリカコート粉体Aを得た。得られたチタニアシリカコート粉体Aは分散性が良く、それぞれ単粒子であった。また、この粉体Aの分光反射曲線のピーク波長は448 nmであり、ピーク波長での反射率は45%で、青色であった。

上記第1～3層の屈折率および膜厚を表1に示す。

表1

被膜層	屈折率	膜厚 (nm)
第1層チタニア膜	2. 3	5 0
第2層シリカ膜	1. 4 5	9 9
第3層チタニア膜	2. 3	4 9

実施例 2

用途：顔料粉体

(1層目チタニアコーティング)

アクリル粉体（平均粒子径 $5.5 \mu\text{m}$ 、比重 1.5）100 g を低真空の回転攪拌槽中で攪拌しながら、あらかじめ槽内上部に設置したタングステンルツボに十分な量のチタニア粉を入れておき、そのルツボを加熱することによりチタニアを蒸発させた。回転攪拌槽中の粉体はチタニアで被覆され、チタニアコート粉体 B₁ を得た。得られたチタニアコート粉体 B₁ は分散性が良く、それぞれ単粒子であった。また、この粉体 B₁ の分光反射曲線のピーク波長は 545 nm であり、ピーク波長での反射率は 78 % で、淡い緑色であった。

(2層目フッ化マグネシウムコーティング)

チタニアコート粉体 B₁ 80 g を同じく低真空の回転攪拌槽中で攪拌しながら、あらかじめ槽内上部に設置したタングステンルツボに十分な量のフッ化マグネシウム粉を入れておき、そのルツボを加熱することによりフッ化マグネシウムを蒸発させた。回転攪拌槽中の粉体はフッ化マグネシウムで被覆され、フッ化マグネシウム-チタニアコート粉体 B₂ を得た。得られたフッ化マグネシウム-チタニアコート粉体 B₂ は分散性が良く、それぞれ単粒子であった。

(3層目チタニアコーティング)

フッ化マグネシウム-チタニアコート粉体 B₂ 100 g を低真空の回転攪拌槽中で攪拌しながら、あらかじめ槽内上部に設置したタングステンルツボに十分な量のチタニア粉を入れておき、そのルツボを加熱することによりチタニアを蒸発させた。回転攪拌槽中の粉体はチタニアで被覆され、チタニア-フッ化マグネシウムコート粉体 B を得た。得られたチタニア-フッ化マグネシウムコート粉体 B

は分散性が良く、それぞれ単粒子であった。また、この粉体Cの分光反射曲線のピーク波長は500nmであり、ピーク波長での反射率は88%で、青緑色であった。

上記第1～3層の屈折率および膜厚を表2に示す。

表2

被膜層	屈折率	膜厚 (nm)
第1層チタニア膜	2.6	52
第2層フッ化マグネシウム膜	1.38	101
第3層チタニア膜	2.6	48

実施例3

用途：化粧品原料用粉体

(1層目チタニアコーティング)

アクリル粉体（平均粒子径1.5 μ m、比重1.4）10gに対しエタノール250mlを加え分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を55℃に保持した。これにチタンイソプロポキシド3.5gを加え攪拌した。さらにエタノール30mlと水3.5gの混合溶液を60分かけて滴下した後、2時間反応させ、十分な量のエタノールで希釈洗浄した後、真空乾燥機で180℃、8時間乾燥した。乾燥後、チタニアコート粉体C₁を得た。得られたチタニアコート粉体C₁は分散性が良く、それぞれ単粒子であった。また、この粉体の分光反射曲線のピーク波長は455nmであり、ピーク波長での反射率は32%で、淡い青色であった。

(2層目ポリスチレンコーティング)

蒸留水600gにスチレンモノマー100gを入れ、70℃まで加熱攪拌しながらラウリル硫酸ナトリウムを入れ乳化した。これにチタニアコート粉体C₁25gを混合し、高速攪拌し十分混合した。これに過硫酸アンモニウム水溶液10%を添加し、重合反応を開始させ、4時間攪拌し反応させた。反応終了後、蒸留水2リットルで希釈し、傾斜洗浄で上液を捨て沈殿物を集めた。沈殿物を濾紙上

で乾燥し、ポリスチレンーチタニアコート粉体C₂を得た。得られたポリスチレンーチタニアコート粉体C₂は分散性が良く、それぞれ単粒子であった。

(3層目チタニアコーティング)

ポリスチレンーチタニアコート粉体C₂ 10 gに対しエタノール250 mlを加え分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を55℃に保持した。これにチタンイソプロポキシド3.4 gを加え攪拌した。さらにエタノール30 mlと水3.4 gの混合溶液を60分かけて滴下した後、2時間反応させ、十分な量のエタノールで希釈洗浄した後、真空乾燥機で18.0℃、8時間乾燥した。乾燥後、チタニアーポリスチレンコート粉体Cを得た。得られたチタニアーポリスチレンコート粉体Cは分散性が良く、それぞれ単粒子であった。また、この粉体Cの分光反射曲線のピーク波長は448 nmであり、ピーク波長での反射率は45%で、青色であった。

上記第1～3層の屈折率および膜厚を表3に示す。

表3

被膜層	屈折率	膜厚 (nm)
第1層チタニア膜	2.3	50
第2層ポリスチレン膜	1.5	75
第3層チタニア膜	2.3	49

実施例 4

用途：化粧品原料用粉体

(1 層目チタニアコーティング)

アクリル粉体（平均粒子径 1.5 μm 、比重 1.4）10 g に対しエタノール 250 ml を加え分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を 55 $^{\circ}\text{C}$ に保持した。これにチタンイソプロポキシド 4.5 g を加え攪拌した。さらにエタノール 30 ml と水 4.5 g の混合溶液を 60 分かけて滴下した後、2 時間反応させ、十分な量のエタノールで希釈洗浄した後、真空乾燥機で 180 $^{\circ}\text{C}$ 、8 時間乾燥した。乾燥後、チタニアコート粉体 D₁ を得た。得られたチタニアコート粉体 D₁ は分散性が良く、それぞれ単粒子であった。また、この粉体 D₁ の分光反射曲線のピーク波長は 545 nm であり、ピーク波長での反射率は 31 % で、緑色であった。

(2 層目ポリスチレンコーティング)

蒸留水 600 g にスチレンモノマー 127 g を入れ、70 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱攪拌しながらラウリル硫酸ナトリウムを入れ乳化した。これにチタニアコート粉体 D₁ 25 g を混合し、高速攪拌し十分混合した。これに過硫酸アンモニウム水溶液 10 % を添加し、重合反応を開始させ、4 時間攪拌し反応させた。反応終了後、蒸留水 2 リットルで希釈し、傾斜洗浄で上液を捨て沈殿物を集めた。沈殿物を濾紙上で乾燥し、ポリスチレンーチタニアコート粉体 D₂ を得た。得られたポリスチレンーチタニアコート粉体 D₂ は分散性が良く、それぞれ単粒子であった。

(3 層目チタニアコーティング)

ポリスチレンーチタニアコート粉体 D₂ 10 g に対しエタノール 250 ml を

加え分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を55℃に保持した。これにチタンイソプロポキシド4.5gを加え攪拌した。さらにエタノール30mlと水4.5gの混合溶液を60分かけて滴下した後、2時間反応させ、十分な量のエタノールで希釈洗浄した後、真空乾燥機で180℃、8時間乾燥した。乾燥後、チタニア-ポリスチレンコート粉体D₃を得た。得られたチタニア-ポリスチレンコート粉体D₃は分散性が良く、それぞれ単粒子であった。また、この粉体D₃の分光反射曲線のピーク波長は544nmであり、ピーク波長での反射率は43%で、緑色であった。

(4層目ポリスチレンコーティング)

蒸留水600gにスチレンモノマー127gを入れ、70℃まで加熱攪拌しながらラウリル硫酸ナトリウムを入れ乳化した。これにチタニア-ポリスチレンコート粉体D₃25gを混合し、高速攪拌し十分混合した。これに過硫酸アンモニウム水溶液10%を添加し、重合反応を開始させ、4時間攪拌し反応させた。反応終了後、蒸留水2リットルで希釈し、傾斜洗浄で上液を捨て沈殿物を集めた。沈殿物を濾紙上で乾燥し、ポリスチレン-チタニアコート粉体D₄を得た。得られたポリスチレン-チタニアコート粉体D₄は分散性が良く、それぞれ単粒子であった。

(5層目チタニアコーティング)

ポリスチレン-チタニアコート粉体D₄10gに対しエタノール250mlを加え分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を55℃に保持した。これにチタンイソプロポキシド4.5gを加え攪拌した。さらにエタノール30mlと水4.5gの混合溶液を60分かけて滴下した後、2時間反応させ、十分な量のエタノールで希釈洗浄した後、真空乾燥機で180℃、8時間乾燥した。乾燥後、チタニア-ポリスチレンコート粉体D₅を得た。得られたチタニア-ポリスチレンコート粉体D₅は分散性が良く、それぞれ単粒子であった。また、この粉体D₅の分光反射曲線のピーク波長は552nmであり、ピーク波長での反射率は58%で、緑色であった。さらに、チタニア膜により300nm以下の紫外光は吸収され、反射率はこの領域で1%以下であった。

上記第1～5層の屈折率および膜厚を表4に示す。

表4

被膜層	屈折率	膜厚 (nm)
第1層チタニア膜	2.3	59
第2層ポリスチレン膜	1.5	92
第3層チタニア膜	2.3	59
第4層ポリスチレン膜	1.5	93
第5層チタニア膜	2.3	60

実施例5

用途：化粧品原料用粉体

(1層目チタニアコーティング)

アクリル粉体（平均粒子径1.5 μm 、比重1.4）10 gに対しエタノール250 mlを加え分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を55℃に保持した。これにチタンイソプロポキシド5.5 gを加え攪拌した。さらにエタノール30 mlと水5.5 gの混合溶液を60分かけて滴下した後、2時間反応させ、十分な量のエタノールで希釈洗浄した後、真空乾燥機で180℃、8時間乾燥した。乾燥後、チタニアコート粉体E₁を得た。得られたチタニアコート粉体E₁は分散性が良く、それぞれ単粒子であった。

(2層目金属銀コーティング)

チタニアコート粉体E₁ 20 gに対し、あらかじめ用意した銀溶液中に攪拌しながら分散させた。攪拌分散させながら還元液600 mlを投入し30分間攪拌した。その結果、分散性の良い金属銀-チタニアコート粉体E₂が得られた。なお、前記の銀液および還元液は次のように調製した。銀液は硝酸銀8.75 gを蒸留水300 mlに溶解した。ここで酸化銀の沈殿が出来たので、沈殿が錯イオン化するまでアンモニア水(29%)²を加えた。続いて、あらかじめ用意した水酸化ナトリウムを蒸留水300 mlに溶解した溶液を添加した。再び酸化銀の沈殿が出来たので、沈殿が錯イオン化するまでアンモニア水(29%)を加え銀液とした。還元液は水1リットルに対しブドウ糖45 gを溶解し、さらに酒石酸4

gを加えて溶解し、5分間煮沸した。冷却後、エタノール100mlを加え還元液とした。

(3層目チタニアコーティング)

金属銀-チタニアコート粉体E: 10gをエタノール250ml中に分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を55℃に保持した。これにチタンイソプロポキシド4.5gを加え攪拌した。さらにエタノール30mlと水5.5gの混合溶液を60分かけて滴下した後、2時間反応させ、十分な量のエタノールで希釈洗浄した後、真空乾燥機で180℃、8時間乾燥した。乾燥後、チタニア-金属銀コート粉体Eを得た。得られたチタニア-金属銀コート粉体Eは分散性が良く、それぞれ単粒子であった。また、この粉体の分光反射曲線のボトム波長は585nmであり、両側に向かって反射率が上昇した。最大反射率は45%で、赤紫であった。さらに、赤外域では銀膜による反射で780~910nmで反射率は上昇し続け、最大反射率は60%であった。しかし紫外域では銀膜およびチタニア膜により300nm以下の紫外光が吸収され、反射率はこの領域で5%以下であった。

上記第1~3層の屈折率および膜厚を表5に示す。

表5

被膜層	屈折率	膜厚 (nm)
第1層チタニア膜	2.3	64
第2層金属銀膜	0.1 + 3.5 i	20
第3層チタニア膜	2.3	64

実施例6

用途: 電気レオロジー流体用粉体

(1層目: 金属銀被膜)

平均粒径5.6μmのポリオレフィン粒子(比重2.2)50gをあらかじめ用意した銀液中に攪拌しながら分散させた。攪拌分散させながら還元液600mlを

投入し30分間攪拌した。その結果、分散性の良い金属銀被覆オレフィン粒子F₁が得られた。なお、前記の銀液および還元液は：次のように調製した。銀液は硝酸銀8.75gを蒸留水300mlに溶解した。ここで酸化銀の沈殿が出来たので、沈殿が錯イオン化するまでアンモニア水（濃度29%）を加えた。続いて、あらかじめ用意した水酸化ナトリウムを蒸留水300mlに溶解した溶液を添加した。再び酸化銀の沈殿が出来たので、沈殿が錯イオン化するまでアンモニア水（29%）を加え銀液とした。還元液は水1リットルに対しブドウ糖45gを溶解し、さらに酒石酸4gを加えて溶解し、5分間煮沸した。冷却後、エタノール100mlを加え還元液とした。

（2層目：ポリスチレン被膜）

蒸留水600gにスチレンモノマー300gを入れ、70℃まで加熱攪拌しながらラウリル硫酸ナトリウムを入れ乳化した。さらに表面をメタクリル酸で親油化した金属銀被覆ポリオレフィン粉体F₁45gを混合し、高速攪拌し十分混合した。これに過硫酸アンモニウム水溶液10%を添加し、重合反応を開始させ、4時間攪拌し反応させた。反応終了後、蒸留水2リットルで希釈し、傾斜洗浄で上液を捨て沈殿物を集めた。沈殿物を濾紙上で乾燥し、ポリスチレン銀被覆ポリエチレン粉体F₂を得た。

（3層目：チタニア被膜）

加熱処理後、再び得られたポリスチレン銀被覆ポリオレフィン粉体F₂10gに対しエタノール250mlとチタンイソプロポキシド6gの混合溶液を加え十分攪拌し分散した。この溶液をオイルバスで加熱し55℃に保持し、さらにエタノール30mlと水8.0gの混合溶液を60分かけて滴下した後、3時間反応させ、真空乾燥および加熱処理を施し、チタニアポリスチレン銀被覆オレフィン粉体Fを得た。得られたチタニアポリスチレン銀被覆オレフィン粉体Fは、分散性が良く、それぞれ単粒子であるとともに、色が鮮やかで、電場に作動する粉体であった。また、この粉体は、分光反射曲線のピーク波長が534nmであり、ピーク波長での反射率が47%で、鮮やかな緑色であった。

実施例7

用途：電気レオロジー流体用粉体

(BaTiO₃膜を高屈折率(屈折率約2)とした場合)

(1層目:チタン酸バリウム膜)

平均粒径が5.6 μ mのポリスチレン粒子(比重1.06)50gをバリウムエトキシド27.5gとチタンエトキシド26.0gをエタノール1000ml中に分散し、容器とともに55℃に保持し、攪拌しながら、この溶液にあらかじめpH=10のアンモニア水26.8gとエタノール118gと混合した溶液を1時間滴下し、さらにその後6時間反応させた。

反応終了後、十分な量のエタノールで傾斜洗浄を行い、固形分を濾別した後、真空乾燥を180℃で8時間施した。

得られたチタン酸バリウム被覆ポリスチレン粉体G₁におけるチタン酸バリウム被膜の厚さは75nmで、その屈折率は約2であった。

(2層目:シリカ膜)

チタン酸バリウム被覆ポリスチレン粉体G₁50gに対し、エタノール1000mlを加えて分散し、これにシリコンエトキシド30g、アンモニア水(29%)40gと水40gを添加し、攪拌しながら6時間反応させた。反応終了後、十分な量のエタノールで傾斜洗浄を行い、固形分を濾別した後、真空乾燥を180℃で8時間施した。

得られたシリカ・チタン酸バリウム被覆ポリスチレン粉体G₂のシリカ膜の厚さは98nmで、その屈折率は約1.5であった。

(3層目:チタン酸バリウム膜)

シリカ・チタン酸バリウム被覆ポリスチレン粉体G₂50gをバリウムエトキシド27.5gとチタンエトキシド26.0gをエタノール1000ml中に分散し、容器とともに55℃に保持し、攪拌しながら、この溶液にあらかじめpH=10のアンモニア水26.8gとエタノール118gと混合した溶液を1時間滴下し、さらにその後6時間反応させた。

反応終了後、十分な量のエタノールで傾斜洗浄を行い、固形分を濾別した後、真空乾燥を180℃で8時間施した。

得られたチタン酸バリウム被覆ポリスチレン粉体Gの第3層のチタン酸バリウム被膜の厚さは77nmで、その屈折率は約2であった。

得られた粉体Gは、波長550nmの光に41%の反射ピークを有し、その色は緑色であった。なお、この3層被覆粉体の比誘電率は420であった。

実施例8

用途：電気レオロジー流体用粉体

(BaTiO₃膜を高屈折率(屈折率約2)とした場合)

(1層目：チタン酸バリウム膜)

シラスバルーン粒子(平均粒径10.2μm、比重1.2)50gをバリウムエトキシド2.75gとチタンエトキシド2.6gをエタノール1000ml中に分散し、容器とともに55℃に保持し、攪拌しながら、この溶液にあらかじめpH=10のアンモニア水2.7gとエタノール118gと混合した溶液を1時間滴下し、さらにその後6時間反応させた。

反応終了後、充分な量のエタノールで傾斜洗浄を行い、固形分を濾別した後、350℃で8時間熱処理を行った。

得られたチタン酸バリウム被覆シラスバルーン粉体H₁におけるチタン酸バリウム被膜の厚さは75nmで、その屈折率は約2であった。

(2層目：シリカ膜)

チタン酸バリウム被覆シラスバルーン粉体H₁50gに対し、エタノール1000mlを加えて分散し、これにシリコンエトキシド30g、アンモニア水(29%)4gと水4gを添加し、攪拌しながら6時間反応させた。反応終了後、充分な量のエタノールで傾斜洗浄を行い、固形分を濾別した後、350℃で8時間熱処理を行った。

得られたシリカ・チタン酸バリウム被覆ポリスチレン粉体H₂のシリカ膜の厚さは98nmで、その屈折率は約1.5であった。

(3層目：チタン酸バリウム膜)

シリカ・チタン酸バリウム被覆シラスバルーン粉体H₂50gをバリウムエトキシド2.75gとチタンエトキシド2.6gをエタノール1000ml中に分散し、容器とともに55℃に保持し、攪拌しながら、この溶液にあらかじめpH=10のアンモニア水26.8gとエタノール118gと混合した溶液を1時間滴下し、さらにその後6時間反応させた。

反応終了後、充分な量のエタノールで傾斜洗浄を行い、固形分を濾別した後、350℃で8時間熱処理を行った。

前記シラスバルーン粉体H₂の上にチタン酸バリウム膜が被覆した粉体H₃が得られた。

この粉体H₃について、前記したチタン酸バリウム膜被覆操作を同じようにしてさらに2回繰り返した。すなわち、それにより、3層目としてのチタン酸バリウム膜が3層からなるシリカ・チタン酸バリウム被覆シラスバルーン粉体Hを得た。

得られたシリカ・チタン酸バリウム被覆シラスバルーン粉体Hの第3層のチタン酸バリウム膜の厚さは227nmであった。また、得られた粉体Hは、波長757nmの光に40%の反射ピークを有し、その色は緑色であった。なお、この3層被覆粉体の比誘電率は680であった。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、染料や顔料を用いずとも、軽い基体粉体に着色し流体中に分散して青、緑、黄色などの単色のカラーインキ用顔料およびプラスチック・紙用フィラーを設計することができ、長期保存においても安定な色調の顔料粉体を提供することができる。

また、マスカラやまゆずみなどの原料として青、緑、黄色などの単色の着色粉体を設計することができる。この化粧品原料用粉体は染料や顔料を用いないため、染料や顔料の欠落、変質により色あせがなく、長期にわたり鮮明な色を保つことができる。また、着色だけではなく、例えばUVカット（日焼け止め）クリームやファンデーションなどの原料として紫外線や赤外線など有害な波長の電磁波を吸収して皮膚に到達しないような多層膜構造の粉体を設計することもできる。更に、本発明の電気レオロジー流体用粉体は、軽量でかつ分散性の良いものであり、多層の被覆膜を有することにより、その各層の被覆膜の材料の選択により、種々の複合した機能を有するものが得られ、被覆膜の各層の組合せにより電気レオロジー流体用としての特性が優れたものや被覆膜の各層における屈折率を調整することにより着色した粉体を得られる。そして、それらは、軽い粉体粒子からなっているためにインクジェット方式でのカラーインクプリンターやカラーディスプレイなどに使用する

上で優れている。

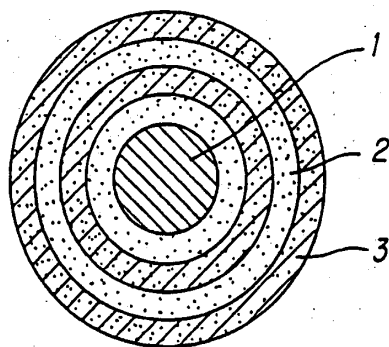
また、本発明の電気レオロジー流体用粉体は、その被覆膜が緻密で連続した膜であることにより、使用中にその被覆膜が剥がれるという欠点もなく、高い特性を有するものである。

請求の範囲

1. 比重0.1～10.5の基体粒子の表面に複数の屈折率の異なる被膜層を有することを特徴とする多層膜被覆粉体。
2. 複数の被膜層の少なくとも1層が無機金属化合物層であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多層膜被覆粉体。
3. 前記無機金属化合物層が金属酸化物膜層であることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の多層膜被覆粉体。
4. 複数の被膜層の少なくとも1層が金属層または合金層であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多層膜被覆粉体。
5. 複数の被膜層の少なくとも1層が有機物層であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多層膜被覆粉体。
6. 請求の範囲第1～5項のいずれかに記載の多層膜被覆粉体を用いた顔料粉体。
7. 請求の範囲第1～5項のいずれかに記載の多層膜被覆粉体を用いた化粧品用原料。
8. 請求の範囲第1～5項のいずれかに記載の多層膜被覆粉体を用いた電気レオロジー流体用粉体。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

図1



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図2

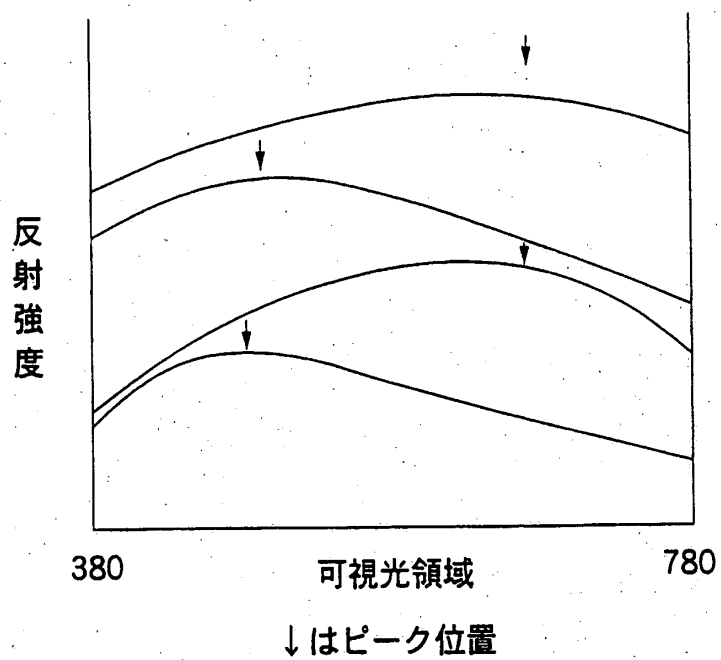
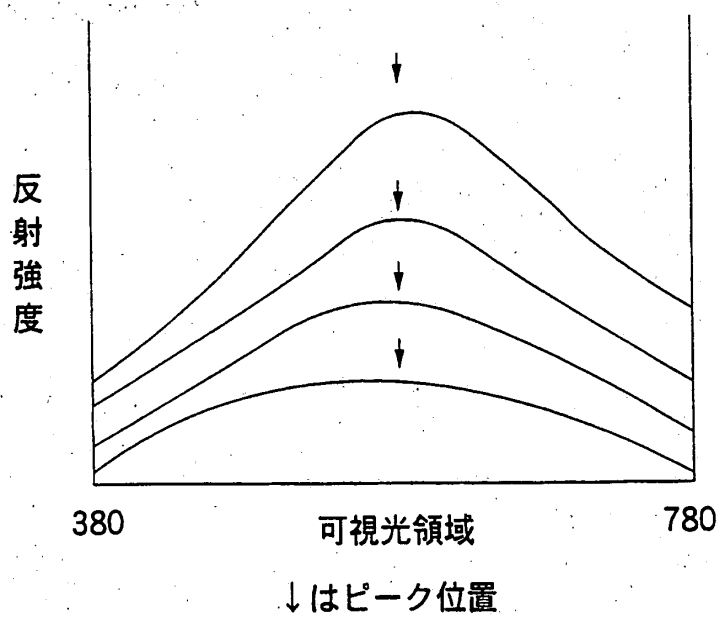


図3



THIS PAGE BLANK (USPTO)

REC'D 21 AUG 1998

WIPO

PCT

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
〔PCT36条及びPCT規則70〕

出願人又は代理人 の書類記号 P-26667	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 97/01939	国際出願日 (日.月.年) 06.06.97	優先日 (日.月.年) 10.06.96
国際特許分類 (IPC) Int.Cl ⁶ C09C3/00, C08K9/00, A61K7/02, C09K3/00, C10M125/04, C10M171/06//C10N20:06, C10N40:14		
出願人 (氏名又は名称) 日鉄鉱業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>4</u> ページからなる。 <input checked="" type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で <u>16</u> ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 13.11.97	国際予備審査報告を作成した日 12.08.98	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 林 美穂 電話番号 03-3581-1101 内線 3458	4 J 9166 印

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (1994年1月)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とする)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 8, 12-19 ページ、
 明細書 第 ページ、
 明細書 第 1-4, 4/1, 5-7, 9-11, 11/1 ページ、
 明細書 第 20, 24 ページ、

出願時のもの

国際予備審査の請求書と共に提出されたもの

06.02.98 付の書簡と共に提出されたもの

06.02.98 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 1-7 項、
 請求の範囲 第 項、
 請求の範囲 第 項、
 請求の範囲 第 9-12 項、
 請求の範囲 第 項、

出願時に提出されたもの

PCT19条の規定に基づき補正されたもの

国際予備審査の請求書と共に提出されたもの

06.02.98 付の書簡と共に提出されたもの

付の書簡と共に提出されたもの

☒ 図面 第 1-3 ページ/図、
 図面 第 ページ/図、
 図面 第 ページ/図、
 図面 第 ページ/図、

出願時に提出されたもの

国際予備審査の請求書と共に提出されたもの

付の書簡と共に提出されたもの

付の書簡と共に提出されたもの

2. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 21-23, 25 ページ
☐ 請求の範囲 第 8 項
☐ 図面 第 ページ/図

3. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認めら
 れるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

4. 追加の意見(必要ならば)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1 2	有
	請求の範囲	1-7, 9-11	無
進歩性 (IS)	請求の範囲		有
	請求の範囲	1-7, 9-12	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-7, 9-12	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明

請求の範囲1は、国際調査報告に引用された文献1 (JP, 60-169412, A (株式会社資生堂) 2.9月.1985(02.09.85), 特許請求の範囲, 第2頁左上欄第4-17行)、文献2 (JP, 2-16044, A (フレックスプロダクツ インコーポレーテッド) 19.1月.1990 (19.01.90), 特許請求の範囲)、文献3 JP, 3-120351, A (株式会社精工社) 22.5月.1991(22.05.91), 特許請求の範囲, 第3頁右上欄第2行-第3頁左下欄第2行)、文献4 (JP, 4-168163, A (アイシン化工株式会社、トヨタ自動車株式会社) 16.6月.1992(16.06.92), 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第18行-第2頁左下欄第6行)、文献6 (JP, 44-3083, B (財団法人応用光学研究所) 8.2月.1969 (08.02.69), 特許請求の範囲, 第2頁右欄第22行-第3頁左欄第3行)、文献7 (JP, 58-177911, A (株式会社資生堂) 18.10月.1983(18.10.83), 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第19行-第3頁左上欄第13行)、文献8 (JP, 1-158077, A (株式会社資生堂) 21.6月.1989(21.06.89), 特許請求の範囲)、文献9 (JP, 3-93898, A (三菱化成株式会社) 18.4月.1991(18.04.91), 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第3行-第2頁左下欄第3行)、並びに新たに引用された文献10 (JP, 5-230394, A (花王株式会社), 7.9月.1993 (07.09.93), 特許請求の範囲, 実施例1 (ファミリーなし)) 及び文献11 (JP, 7-113053, A (堺化学工業株式会社), 2.5月.1995(02.05.95), 特許請求の範囲, 実施例1 (ファミリーなし)) に記載されているので、新規性を有しない。

請求の範囲2-3は、国際調査報告で引用された文献1-4, 6, 8-9及び新たに引用された文献10, 11に記載されているので、新規性を有しない。

請求の範囲4は、国際調査報告で引用された文献4, 9に記載されているので、新規性を有しない。

請求の範囲5は、国際調査報告で引用された文献6-9に記載されているので、新規性を有しない。

請求の範囲6及び7は、国際調査報告で引用された文献1-4, 6-8及び新たに引用された文献10に記載されているので、新規性を有しない。

請求の範囲9及び10は、新たに引用された文献10により、新規性を有しない。

請求の範囲11は、新たに引用された文献11により、新規性を有しない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

第 V 欄の続き

請求の範囲12は、国際調査報告に引用した文献1-9及び新たに引用された文献10、11により、進歩性を有しない。被覆層の膜厚を設定することは、当業者にとって容易である。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

明細書

多層膜被覆粉体

技術分野

本発明は多層膜被覆粉体ならびにそれを用いた顔料および化粧品原料に関するものであり、詳しくは、カラーインキ用およびプラスチック・紙用フィラーとして用いられる顔料粉体、軽い粉体のカラー化粧品原料に用いられる粉体に関するものである。

背景技術

本発明者らは先に、金属粒子又は金属化合物粒子だけが備える性質のほかに別の性質を合わせ持ち、複合した機能を有する粉体を提供するために、金属又は金属化合物の基体粒子の表面に、均一な $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚みの、前記基体粒子を構成する金属とは異種の金属を成分とする金属酸化物膜を有する粉体を発明した（特開平6-228604号公報）。また、本発明者らは前記の粉体をさらに改良し、金属酸化物膜単独ではなく、金属酸化物膜と金属膜とを交互に複数層有するようにした粉体も発明した（特開平7-90310号公報）。

これらの粉体を製造するには、基体粒子の上に均一な厚さの金属酸化物膜を複数層設けることが必要であって、そのためには金属塩水溶液から金属酸化物又はその前駆体である金属化合物を沈殿させることが難しいので、本発明者らは、金

THIS PAGE BLANK (USPTO)

属アルコキシド溶液中に前記の基体粒子を分散し、該金属アルコキシドを加水分解することにより、前記基体粒子上に金属酸化物膜を生成させる方法を開発し、この方法によって薄くてかつ均一な厚さの金属酸化物膜を形成することができるようになり、特に多層の金属酸化物膜を形成することが可能になった。

これらの多層膜被覆粉体はある基体粒子だけが備える性質のほかに別の性質を合わせ持ち、複合した機能を有する粉体として、主に顔料および化粧品原料用粉体等に用いることが試みられた。

しかしながら、金属や金属化合物を基体とする粉体はインキに使用する場合、比重が大きく使用前に液中で沈降しやすいため、分散が容易でなく均一化しにく

THIS PAGE BLANK (USPTO)

いという問題がある。また、インキ用粉体やプラスチック用フィラーなどに用いるためには着色が必要であるが、メカノケミカル法では顔料自体も粉碎されるため、顔料粒子径が小さくなり色が薄くなるため染料などで着色することが必要となる。また、プラスチック用フィラーとして樹脂中に分散させるため混練する際にメカノケミカル法で形成された殻から粉体粒子が剥離し、このため色が変わることがあるという問題がある。

化粧品原料、特に乳液状化粧品原料についても使用しにくいという問題がある。また、例えば樹脂粉体表面に酸化チタン等の粒子を付着させた場合、使用中に表面の被覆殻から粉体粒子が剥離し、このため色が変わることがあるという問題がある。

従って、本発明の目的は、これらの問題を解消し、染料や顔料を用いずとも、軽い基体粉体に着色し流体中に分散して青、緑、黄色などの単色のカラーインキ用顔料およびプラスチック・紙用フィラーを設計することができ、安定な色調の顔料粉体を提供すること、また、マスカラやまゆずみなどの単色の着色粉体を設計することができ、かつ皮膚に有害な紫外線や赤外線を吸収することができるカラー化粧品原料とすることができる着色粉体を提供することを目的とするものである。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

発明の開示

本発明者らは、鋭意研究を進めた結果、粉体表面に屈折率の異なる多層の薄膜を形成することにより多層膜の反射光干渉波形を調整し、染料や顔料を用いずとも青、緑、黄色などの安定な色調の着色粉体が見出され、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は下記的手段により達成することができる。

- (1) 比重 0.1 ~ 10.5 の基体粒子の表面に複数の屈折率の異なる被膜層を有することを特徴とする多層膜被覆粉体。
- (2) 基体粒子が球状または破碎の粒子であることを特徴とする前記 (1) の多層膜被覆粉体。
- (3) 複数の被膜層の少なくとも 1 層が無機金属化合物層であることを特徴とする前記 (1) の多層膜被覆粉体。
- (4) 前記無機金属化合物層が金属酸化物膜層であることを特徴とする前記 (3) の多層膜被覆粉体。
- (5) 金属酸化物膜の少なくとも 1 層が、金属アルコキシドの加水分解により形成されたものであることを特徴とする前記 (4) の多層膜被覆粉体。
- (6) 金属酸化物膜の少なくとも 1 層が、金属塩水溶液の反応の反応により形成されたものであることを特徴とする前記 (4) の多層膜被覆粉体。
- (7) 複数の被膜層の少なくとも 1 層が金属層または合金層であることを特徴とする前記 (1) の多層膜被覆粉体。
- (8) 複数の被膜層の少なくとも 1 層が有機物層であることを特徴とする前記 (1) の多層膜被覆粉体。
- (9) 前記各単位被膜層の膜厚の設定は、下記式 (1) :

$$N \times d = m \times \lambda / 4 \quad (1)$$

〔但し、N は複素屈折率、d は基本膜厚、m は整数 (自然数)、λ は前記干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムの波長を表し、N は下記式 (2) :

$$N = n + i \kappa \quad (2)$$

(n は各単位被膜層の屈折率、i は複素数、κ は減衰係数を表す) 〕

を満たす基本膜厚とし、屈折率の減衰係数 κ による位相ずれ、膜界面での位相ず

THIS PAGE BLANK (USPTO)

れ、屈折率の分散および粒子形状に依存するピークシフトからなる関数より、各単位被膜層が前記特定の同一波長の干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムを有するように、該各単位被膜層の実膜厚を補正したものであることを特徴とする前記(1)の多層膜被覆粉体。

(10) 前記(1)～(8)のいずれかの多層膜被覆粉体を用いた顔料粉体。

(11) 前記(1)～(8)のいずれかの多層膜被覆粉体を用いた化粧品用原料。

本発明において、多層膜被覆粉体の基体を構成する比重0.1～10.5の基体粒子は特に限定されるものではなく、有機物でも無機物でもよい。この場合、基体の比重は流動性、浮遊性の面から0.1～5.5が好ましく、より好ましくは0.1～2.8の範囲である。基体の比重が0.1未満では液体中の浮力が大きすぎ、膜を多層あるいは非常に厚くする必要があり、不経済である。一方、10.5を超えると、浮遊させるための膜が厚くなり、同様に不経済であり、さらに化粧品などの場合、粒径が大きすぎるとザラザラとした触感があり不適である。顔料粉体、化粧品用原料粉体においては、後述する被覆膜製膜工程の焼成の熱による影響を受けないことから無機物が好ましい。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

樹脂粒子の具体例としては、セルロースパウダー、酢酸セルロースパウダー、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリエステル、メラミン樹脂、ポリウレタン、酢酸ビニル樹脂、ケイ素樹脂、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、エチレン、プロピレン及びこれらの誘導体の重合または共重合により得られる球状または破碎の粒子などが挙げられる。特に好ましい樹脂粒子はアクリル酸またはメタアクリル酸エステルの重合により得られる球状のアクリル樹脂粒子である。

無機物としてはシラスバルーン（中空ケイ酸粒子）などの無機中空粒子、微小炭素中空球（クレカスフェア）、電融アルミナバブル、アエロジル、ホワイトカーボン、シリカ微小中空球、炭酸カルシウム微小中空球、炭酸カルシウム、パーライト、タルク、ベントナイト、カオリン等を用いることができる。

本発明の多層膜被覆粉体において、比重 0.1～10.5 の基体粒子の表面に形成される複数の被膜層は、それらの屈折率が互いに異なるものであることが必要であり、それらの被膜層を構成する材料は無機金属化合物、金属または合金、および有機物のうちから任意に選択することが望ましい。

この複数の被膜層は、いずれも緻密で連続した膜であることによって、その特性を優れたものとすることができる。

被膜層を構成する無機金属化合物としては、その代表的なものとして金属酸化物が挙げられ、具体例として例えば鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム、ケイ素、カルシウム、マグネシウム、バリウムなどの酸化物、あるいはチタン酸バリウム、チタン酸鉛など、これらの複合酸化物が挙げられる。さらに、金属酸化物以外の金属化合物としてはフッ化マグネシウム、フッ化カルシウムなどの金属フッ化物、鉄窒化物などの金属窒化物、硫化亜鉛、硫化カドミウムなどの金属硫化物、炭酸カルシウムなどの金属炭酸塩、磷酸カルシウムなどの金属磷酸塩、金属炭化物などが挙げられる。特に、シリカ等は、多層膜被覆粉体としての特性を良く与えるものである。

被膜層を構成する金属単体としては金属銀、金属コバルト、金属ニッケル、金

THIS PAGE BLANK (USPTO)

属鉄などが挙げられ、金属合金としては鉄・ニッケル合金、鉄・コバルト合金、鉄・ニッケル合金窒化物、鉄・ニッケル・コバルト合金窒化物などが挙げられる。

被膜層を構成する有機物としては、基体を構成する上記の有機物と同一でも異なってもよく、特に限定されるものではないが、好ましくは樹脂である。樹脂の具体例としては、セルロース、酢酸セルロース、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリエステル、メラミン樹脂、ポリウレタン、酢酸ビニル樹脂、ケイ素樹脂、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、エチレン、プロピレン及びこれらの誘導体の重合体または共重合体などが挙げられる。

このように、被膜層を構成する材料として種々の材料を使用することができるが、それらの材料の組合せは各被膜層の屈折率を考慮した上で、顔料や塗料の種類、目的、被塗布物などに応じて適宜選択することが必要である。

粉体が化粧品原料用の場合、当然のことながら最外層の被膜層を構成する材料は生体に対して不活性であるか、少なくとも悪影響を及ぼさないものでなければならない。そのような材料の代表例として二酸化チタンを挙げることができる。

また、二酸化チタンは、UV波を特異的に吸収するという性質を持つことから、有効であるといえる。また、金属膜と酸化チタン膜を使用し、膜厚を適当に制御することにより、赤外域全域において高い反射率を有する粉体とすることができ、UVならびにIRカット化粧料とすることもできる。

被覆層に有機物を用いる場合、他の層については、金属酸化物膜からなるものであることが好ましい。

本発明において、被覆される有機物粉体の形状はどのような形状でもよい。例えば粉碎物のような不定形でも被覆および着色は可能であるが、特に球状のものが好ましい。

本発明の多層膜被覆粉体の粒径は、特に限定されず、目的に応じて適宜調整することができるが、通常は $0.01\mu\text{m}$ ～数mmの範囲である。ただし、カラーの場合には可視光干渉を用いた色材とする場合には、粒径を $0.06\sim1000\mu\text{m}$ にするのが好ましい。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

前記複数の被膜層を構成する各単位被膜層は、特定の同一波長の干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムを有するように各単位被膜層の膜厚を設定したものであることが望ましい。さらに好ましくは、各単位被膜層の膜厚の設定は、下記式

(1) :

$$N \times d = m \times \lambda / 4 \quad (1)$$

〔但し、 N は複素屈折率、 d は基本膜厚、 m は整数（自然数）、 λ は前記干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムの波長を表し、 N は下記式(2) :

$$N = n + i \kappa \quad (2)$$

(n は各単位被膜層の屈折率、 i は複素数、 κ は減衰係数を表す)〕

を満たす基本膜厚とし、屈折率の減衰係数 κ による位相ずれ、膜界面での位相ずれ、屈折率の分散および粒子形状に依存するピークシフトからなる関数より、各単位被膜層が前記特定の同一波長の干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムを有するように、該各単位被膜層の実膜厚を補正したものである。

その膜の形成方法としては、その形成する物質に応じて次のような方法を挙げることができるが、その外の方法を使用することもできる。

(1) 有機物膜（樹脂膜）を形成する場合

a. 液相中での重合法

基体となる粒子を分散させて乳化重合させることにより、その粒子の上に樹脂膜を形成させる方法などが使用できる。

b. 気相中での製膜法（CVD）（PVD）

(2) 無機金属化合物膜を形成する場合

THIS PAGE BLANK (USPTO)

により、基体粒子の表面に2層の、高屈折率の金属酸化物膜と低屈折率の金属酸化物膜を有する粉体を得られる。さらに、この金属酸化物膜を形成する操作を繰り返すことにより、多層の金属酸化物膜をその表面上に有する粉体を得られる。その際、前記したように、高屈折率の金属酸化物膜と低屈折率の金属酸化物膜が交互に設けられている粉体とすることにより、高い反射率を有する粉体を得られ、白色度の高い粉体となる。

基体粒子または金属酸化物膜の表面に金属膜を設ける手段としては、上記無電解メッキ法による他、接触電気メッキ法によって設けることもでき、またスパッタリング法によって設けることもできる。しかしながら、接触電気メッキ法では粉体が電極に接触しないときにはメッキされず、スパッタリング法においては、粉体に金属蒸気が均一に当たらず、いずれの方法も各粉体ごとに被覆される膜厚が異なる。これに対して、無電解メッキによる皮膜形成法では緻密で均一な膜を形成でき、かつ膜厚を調節しやすいので好ましい。また金属膜は、金属酸化物膜と同様に皮膜形成後に加熱処理することが好ましい。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

以下、図面を参照しながら本発明をさらに詳しく説明する。図1は、本発明の多層膜被覆粉体の概念的構造を示す断面図であって、比重0.1～10.5の基体粒子1を核とし、その表面に2層の、屈折率の異なる被膜層2、3がそれぞれ設けられている。

また、基体粒子の表面に形成する屈折率の異なる交互被覆膜の各層の厚さを調整することにより特別の機能を与えることができる。例えば、基体粒子の表面に、屈折率の異なる交互被覆膜を、次の式(1)を満たすように、被膜を形成する物質の屈折率 n と可視光の波長の4分の1の整数 m 倍に相当する厚さ d を有する交互膜を適当な厚さと枚数設けると、特定の波長 λ の光(フレネルの干渉反射を利用したもの)が反射または吸収される。

$$n d = m \lambda / 4 \quad (1)$$

この作用を利用して、基体粒子の表面に目標とする可視光の波長に対し式(1)を満たすような膜の厚みと屈折率を有する酸化物膜を製膜し、さらにその上に屈折率の異なる酸化物膜を被覆することを1度あるいはそれ以上交互に繰り返すことにより可視光域に特有の反射あるいは吸収波長幅を有する膜が形成される。このとき製膜する物質の順序は次のように決める。まず基体の屈折率が高いときには第1層目が屈折率の低い膜、逆の関係の場合には第1層目が屈折率の高い膜とすることが好ましい。

膜厚は、膜屈折率と膜厚の積である光学膜厚の変化を分光光度計などで反射波形として測定、制御するが、反射波形が最終的に必要な波形になるように各層の

THIS PAGE BLANK (USPTO)

膜厚を設計する。例えば、図 2 に示すように、多層膜を構成する各单位被膜の反射波形のピーク位置がずれた場合に白色の粉体となり、一方、図 3 に示すように各单位被膜の反射波形のピーク位置を精密に合わせると、染料や顔料を用いずとも青、緑、黄色などの単色の着色粉体とすることができる。

ただし、実際の粉体の場合、粉体の粒径、形状、膜物質および基体粒子物質の相互の界面での位相ずれ及び屈折率の波長依存性によるピークシフトなどを考慮して設計する必要がある。基体上に形成する膜の厚さについて、分かりやすく説明すると、平行平面に形成される平行膜によるフレネル干渉は上記式 (1) の n を次の式 (2) の N に置き換えた条件で設計する。平行平板面に平行膜を形成する場合でも金属膜が含まれる場合には、式 (2) の金属の屈折率 N に減衰係数 κ が含まれる。なお、透明酸化物（誘電体）の場合には κ は非常に小さく無視できる。

$$N = n + i\kappa \quad (i \text{ は複素数を表す}) \quad (2)$$

この減衰係数 κ が大きいと、膜物質および基体粒子物質の相互の界面での位相ずれが大きくなり、さらに多層膜のすべての層に位相ずれによる干渉最適膜厚に影響を及ぼす。

これにより幾何学的な膜厚だけを合わせてもピーク位置がずれるため、特に単色に着色する際に色が淡くなる。これを防ぐためには、すべての膜に対する位相ずれの影響を加味し、コンピュータシミュレーションであらかじめ膜厚の組合せが最適になるように設計する。

さらに、金属表面にある酸化物層のための位相ずれや、屈折率の波長依存性によるピークシフトがある。これらを補正するためには、分光光度計などで、反射ピークや吸収ボトムが最終目的膜数で目標波長になるよう最適の条件を見出すことが必要である。

球状粉体などの曲面に形成された膜の干渉は平板と同様に起こり、基本的にはフレネルの干渉原理に従う。したがって、着色方法も図 2 および図 3 のように白色および単色に設計することができる。ただし曲面の場合には、粉体に入射し反射された光が複雑に干渉を起こす。これらの干渉波形は膜数が少ない場合には平板とほぼ同じである。しかし、総数が増えると多層膜内部での干渉がより複雑に

THIS PAGE BLANK (USPTO)

なる。多層膜の場合もフレネル干渉に基づいて、反射分光曲線をコンピュータシ

THIS PAGE BLANK (USPTO)

gを加えて溶解し、5分間煮沸した。冷却後、エタノール100mlを加え還元液とした。

(3層目チタニアコーティング)

金属銀-チタニアコート粉体E₂ 10gをエタノール250ml中に分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を55℃に保持した。これにチタンイソプロポキシド4.5gを加え攪拌した。さらにエタノール30mlと水5.5gの混合溶液を60分かけて滴下した後、2時間反応させ、十分な量のエタノールで希釈洗浄した後、真空乾燥機で180℃、8時間乾燥した。乾燥後、チタニア-金属銀コート粉体Eを得た。得られたチタニア-金属銀コート粉体Eは分散性が良く、それぞれ単粒子であった。また、この粉体の分光反射曲線のボトム波長は585nmであり、両側に向かって反射率が上昇した。最大反射率は45%で、赤紫であった。さらに、赤外域では銀膜による反射で780~910nmで反射率は上昇し続け、最大反射率は60%であった。しかし紫外域では銀膜およびチタニア膜により300nm以下の紫外光が吸収され、反射率はこの領域で5%以下であった。

上記第1~3層の屈折率および膜厚を表5に示す。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、染料や顔料を用いずとも、軽い基体粉体に着色し流体中に分散して青、緑、黄色などの単色のカラーインキ用顔料およびプラスチック・紙用フィラーを設計することができ、長期保存においても安定な色調の顔料粉体を提供することができる。

また、マスカラやまゆずみなどの原料として青、緑、黄色などの単色の着色粉体を設計することができる。この化粧品原料用粉体は染料や顔料を用いないため、染料や顔料の欠落、変質により色あせがなく、長期にわたり鮮明な色を保つことができる。また、着色だけではなく、例えばUVカット（日焼け止め）クリームやファンデーションなどの原料として紫外線や赤外線など有害な波長の電磁波を吸収して皮膚に到達しないような多層膜構造の粉体を設計することもできる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)
THIS PAGE BLANK (USPTO)

請求の範囲

1. 比重 0.1 ～ 1.0.5 の基体粒子の表面に複数の屈折率の異なる被膜層を有することを特徴とする多層膜被覆粉体。

2. 複数の被膜層の少なくとも 1 層が無機金属化合物層であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の多層膜被覆粉体。

3. 前記無機金属化合物層が金属酸化物膜層であることを特徴とする請求の範囲第 2 項に記載の多層膜被覆粉体。

4. 複数の被膜層の少なくとも 1 層が金属層または合金層であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の多層膜被覆粉体。

5. 複数の被膜層の少なくとも 1 層が有機物層であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の多層膜被覆粉体。

6. 請求の範囲第 1 項～第 5 項のいずれかに記載の多層膜被覆粉体を用いた顔料粉体。

7. 請求の範囲第 1 項～第 5 項のいずれかに記載の多層膜被覆粉体を用いた化粧品用原料。

8. (削除)

9. (追加) 基体粒子が球状または破碎の粒子であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の多層膜被覆粉体。

10. (追加) 金属酸化物膜の少なくとも 1 層が、金属アルコキシドの加水分解により形成されたものであることを特徴とする請求の範囲第 3 項に記載の多層膜被覆粉体。

11. (追加) 金属酸化物膜の少なくとも 1 層が、金属塩水溶液の反応により形成されたものであることを特徴とする請求の範囲第 3 項に記載の多層膜被覆粉体。

12. (追加) 前記各単位被膜層の膜厚の設定は、下記式 (1) :

$$N \times d = m \times \lambda / 4 \quad (1)$$

〔但し、N は複素屈折率、d は基本膜厚、m は整数 (自然数)、λ は前記干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムの前記波長を表し、N は下記式 (2) :

THIS PAGE BLANK (USPTO)

$$N = n + i \kappa \quad (2)$$

(n は各单位被膜層の屈折率、 i は複素数、 κ は減衰係数を表す)]
を満たす基本膜厚とし、屈折率の減衰係数 κ による位相ずれ、膜界面での位相ずれ、屈折率の分散および粒子形状に依存するピークシフトからなる関数より、各单位被膜層が前記特定の同一波長の干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムを有するように、該各单位被膜層の実膜厚を補正したものであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多層膜被覆粉体。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

8
TT
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference P-26667	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP97/01939	International filing date (day/month/year) 06 June 1997 (06.06.1997)	Priority date (day/month/year) 10 June 1996 (10.06.1996)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09C 3/00, C08K 9/00, A61K 7/02, C09K 3/00, C10M 125/04, C10M 171/06 // C10N 20:06, C10N 40:14		
Applicant NITTETSU MINING CO., LTD.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>16</u> sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

RECEIVED
NOV 30 1999
TECH CENTER 1600/2900

Date of submission of the demand 13 November 1997 (13.11.1997)	Date of completion of this report 12 August 1998 (12.08.1998)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP97/01939

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 8,12-19, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages 1-4,4/1,5-7,9-11,11/1,20,24, filed with the letter of 06 February 1998 (06.02.1998),
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims, Nos. 1-7, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. 9-12, filed with the letter of 06 February 1998 (06.02.1998),
 Nos. _____, filed with the letter of _____
- ☒ the drawings, sheets/fig 1-3, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☒ the description, pages 21-23,25
- ☒ the claims, Nos. 8
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP97/01939

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1,2	YES
	Claims	1-7,9-11	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-7,9-12	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-7,9-12	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The subject matter of claim 1 lacks novelty because it is described in document 1 [JP, 60-169412, A (Shiseido Company, Limited) 2 September 1985 (02.09.85), claims, lines 4-17, upper left column, page 2], document 2 [JP, 2-16044 A (Flex Products, Inc.), 19 January 1990 (19.01.90), claims], document 3 [JP, 3-120351, A (Seikosha Co., Ltd.), 22 May 1991 (22.05.91), claims, line 2 in upper right column of page 3 to line 2 in lower left column of page 3], document 4 [JP, 4-168163, A (Aisin Chemical Co., Ltd., Toyota Motor Corporation), 16 June 1992 (16.06.92), claims, line 18 in upper right column of page 2 to line 6 in lower left column of page 2], document 6 [JP, 44-3083, B (Zaidan Hojin Oyo Kagaku Kenkyusha), 8 February 1969 (08.02.69), claims, line 22 in right column of page 2 to line 3 in left column of page 3], document 7 [JP, 58-177911, A (Shiseido Company, Limited), 18 October 1983 (18.10.83), claims, line 19 in lower left column of page 2 to line 13 in upper left column of page 3], document 8 [JP, 1-158077, A (Shiseido Company, Limited), 21 June 1989 (21.06.89), claims], document 9 [JP, 3-93898, A (Mitsubishi Kasei Corporation), 18 April 1991 (18.04.91), claims, line 3 in upper right column of page 2 to line 3 in lower left column of page 2], cited in the ISR as well as the newly cited document 10 [JP, 5-230394, A (Kao Corporation), 7 September 1993 (07.09.93), claims, working example 1 (Family: none)] and document 11 [JP, 7-113053, A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 2 May 1995 (02.05.95), claims, working example 1 (Family: none)].

The subject matter of claims 2 and 3 lacks novelty because it is described in documents 1 to 4, 6, 8, and 9 cited in the ISR as well as the newly cited documents 10 and 11.

The subject matter of claim 4 lacks novelty because it is described in documents 4 and 9 cited in the ISR.

The subject matter of claim 5 lacks novelty because it is described in documents 6 to 9 cited in the ISR.

The subject matter of claims 6 and 7 lacks novelty because it is described in documents 1 to 4 and 6 to 8 cited in the ISR as well as the newly cited document 10.

The subject matter of claims 9 and 10 lacks novelty because it is described in the newly cited document 10.

The subject matter of claim 11 lacks novelty because it is described in the newly cited document 11.

The subject matter of claim 12 does not appear to involve an inventive step in view of documents 1 to 9 cited in the ISR as well as the newly cited documents 10 and 11. Those skilled in the art can easily set the thickness of coating layers.

7

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

HAGINO, Taira
Eikoh Patent Office
ARK Mori Building, 28th floor
12-32, Akasaka 1-chome
Minato-ku
Tokyo 107
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 10 December 1998 (10.12.98)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference P-26667	
International application No. PCT/JP97/01939	
International filing date (day/month/year) 06 June 1997 (06.06.97)	

1. The following indications appeared on record concerning: <input checked="" type="checkbox"/> the applicant <input checked="" type="checkbox"/> the inventor <input type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative	
Name and Address ATARASHI, Takafumi Nittetsu Mining Co., Ltd. 2-1, Hirai-aza-Hakeshita Hinode-machi Nishitama-gun Tokyo 190-01 Japan	State of Nationality JP
	State of Residence JP
	Telephone No.
	Facsimile No.
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning: <input type="checkbox"/> the person <input type="checkbox"/> the name <input checked="" type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence	
Name and Address ATARASHI, Takafumi Nittetsu Mining Co., Ltd. 8-1, Oaza Hirai Hinode-machi Nishitama-gun Tokyo 190-0182 Japan	State of Nationality JP
	State of Residence JP
	Telephone No.
	Facsimile No.
3. Further observations, if necessary:	
4. A copy of this notification has been sent to: <input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office <input type="checkbox"/> the designated Offices concerned <input type="checkbox"/> the International Searching Authority <input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned <input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority <input type="checkbox"/> other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer K. Takeda Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 18 December 1997 (18.12.97)	Applicant's or agent's file reference: P-26667
International application No.: PCT/JP97/01939	Priority date: 10 June 1996 (10.06.96)
International filing date: 06 June 1997 (06.06.97)	
Applicant: ATARASHI, Takafumi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on
13 November 1997 (13.11.97)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer: J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)



手 続 補 正 書 (法第11条の規定による補正)

特許庁長官 殿

1. 国際出願の表示 PCT/J P 97 / 0 1 9 3 9

2. 出 願 人

名 称 日 鉄 鉱 業 株 式 会 社
NITTETSU MINING CO., LTD.

あて名 〒100-0005 日本国東京都千代田区丸の内二丁目3番2号
3-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005 JAPAN

国 籍 日 本 国 JAPAN

住 所 日 本 国 JAPAN

3. 代 理 人

氏 名 (7387) 弁 理 士 萩 野 平
HAGINO Taira

あて名 〒107-6028 日本国東京都港区赤坂一丁目12番32号
アーク森ビル28階 栄光特許事務所
Eikoh Patent Office, 28th Floor, ARK Mori Building,
12-32, Akasaka 1-chome, Minato-ku,
Tokyo 107-6028 JAPAN

4. 補正命令の日付 自発

5. 補 正 の 対 象 明細書
請求の範囲

6. 補 正 の 内 容 別紙のとおり

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(1) 明細書第1頁第4行目から第15行目の「顔料、化粧品原料および・・・粉体に関するものである。」を「顔料および化粧品原料に関するものであり、詳しくは、カラーインキ用およびプラスチック・紙用フィラーとして用いられる顔料粉体、軽い粉体のカラー化粧品原料に用いられる粉体に関するものである。」と補正する。

(2) 明細書第2頁第6行目から第7行目の「主に顔料、化粧品原料用・・・電気レオロジー流体用」を「主に顔料および化粧品原料用」と補正する。

(3) 明細書第2頁第8行目から第27行目の「電気レオロジー流体(ERF)・・・提案されている(「月刊トライボロジ」1994年8月号24頁)。」を削除する。

(4) 明細書第3頁第11行目から第21行目の「さらに、・・・使用可能になる。」を削除する。

(5) 明細書第3頁第27行目から第28行目の「を提供すること、・・・カラー流体原料」を削除する。

(6) 明細書第4頁第7行目から第20行目の「(1) 比重・・・流体用粉体。」を以下の通りに補正する。

「(1) 比重0.1～10.5の基体粒子の表面に複数の屈折率の異なる被膜層を有することを特徴とする多層膜被覆粉体。

(2) 基体粒子が球状または破砕の粒子であることを特徴とする前記(1)の多層膜被覆粉体。

(3) 複数の被膜層の少なくとも1層が無機金属化合物層であることを特徴とする前記(1)の多層膜被覆粉体。

(4) 前記無機金属化合物層が金属酸化物膜層であることを特徴とする前記(3)の多層膜被覆粉体。

(5) 金属酸化物膜の少なくとも1層が、金属アルコキシドの加水分解により形成されたものであることを特徴とする前記(4)の多層膜被覆粉体。

(6) 金属酸化物膜の少なくとも1層が、金属塩水溶液の反応により形成されたものであることを特徴とする前記(4)の多層膜被覆粉体。

(7) 複数の被膜層の少なくとも1層が金属層または合金層であることを特徴

THIS PAGE BLANK (USPTO)

とする前記（１）の多層膜被覆粉体。

（８）複数の被膜層の少なくとも１層が有機物層であることを特徴とする前記（１）の多層膜被覆粉体。

（９）前記各単位被膜層の膜厚の設定は、下記式（１）：

$$N \times d = m \times \lambda / 4 \quad (1)$$

〔但し、 N は複素屈折率、 d は基本膜厚、 m は整数（自然数）、 λ は前記干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムの波長を表し、 N は下記式（２）：

$$N = n + i \kappa \quad (2)$$

（ n は各単位被膜層の屈折率、 i は複素数、 κ は減衰係数を表す）〕

を満たす基本膜厚とし、屈折率の減衰係数 κ による位相ずれ、膜界面での位相ずれ、屈折率の分散および粒子形状に依存するピークシフトからなる関数より、各単位被膜層が前記特定の同一波長の干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムを有するように、該各単位被膜層の実膜厚を補正したものであることを特徴とする前記（１）の多層膜被覆粉体。

（１０）前記（１）～（８）のいずれかの多層膜被覆粉体を用いた顔料粉体。

（１１）前記（１）～（８）のいずれかの多層膜被覆粉体を用いた化粧品用原料。

（７）明細書第４頁第２９行目から第５頁第１行目の「一方、・・・ことが好ましい。」を削除する。

（８）明細書第５頁第１２行目の「合成雲母、白雲母など雲母類、」を削除する。

（９）明細書第６頁第２８行目から第７頁第８行目の「電気レオロジー流体に・・・不適當である。」を削除する。

（１０）明細書第９頁第１５行目から第１０頁第９行目の「本発明の・・・することができ。」を削除する。

（１１）明細書第１１頁第７行目から第１０行目の「例えば、・・・場合でも」を「基体上に形成する膜の厚さについて、分かりやすく説明すると、平行平面に形成される平行膜によるフレネル干渉は上記式（１）の n を次の式（２）の N に置き換えた条件で設計する。平行平板面に平行膜を形成する場合でも」と補正する。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) 明細書第20頁第25行目から第24頁第11行目の「実施例6・・・実施例8・・・であった。」を削除する。

(13) 明細書第24頁第22行目から第25頁第4行目の「更に、本発明の・・・有するものである。」を削除する。

(14) 請求の範囲第8項を削除し、第9項～第12項を追加する。

7. 添付書類の目録

明細書第1頁、2頁、3頁、4頁、4／1頁、5頁、6頁、7頁、9頁、10頁、11頁、11／1頁、20頁、24頁の新たな用紙及び請求の範囲の全文の第26頁、26／1頁の新たな用紙。

THIS PAGE BLANK

明細書

多層膜被覆粉体

技術分野

本発明は多層膜被覆粉体ならびにそれを用いた顔料および化粧品原料に関するものであり、詳しくは、カラーインキ用およびプラスチック・紙用フィラーとして用いられる顔料粉体、軽い粉体のカラー化粧品原料に用いられる粉体に関するものである。

背景技術

本発明者らは先に、金属粒子又は金属化合物粒子だけが備える性質のほかに別の性質を合わせ持ち、複合した機能を有する粉体を提供するために、金属又は金属化合物の基体粒子の表面に、均一な $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚みの、前記基体粒子を構成する金属とは異種の金属を成分とする金属酸化物膜を有する粉体を発明した（特開平6-228604号公報）。また、本発明者らは前記の粉体をさらに改良し、金属酸化物膜単独ではなく、金属酸化物膜と金属膜とを交互に複数層有するようにした粉体も発明した（特開平7-90310号公報）。

これらの粉体を製造するには、基体粒子の上に均一な厚さの金属酸化物膜を複数層設けることが必要であって、そのためには金属塩水溶液から金属酸化物又はその前駆体である金属化合物を沈殿させることが難しいので、本発明者らは、金

THIS PAGE BLANK (USPTO)

属アルコキシド溶液中に前記の基体粒子を分散し、該金属アルコキシドを加水分解することにより、前記基体粒子上に金属酸化物膜を生成させる方法を開発し、この方法によって薄くてかつ均一な厚さの金属酸化物膜を形成することができるようになり、特に多層の金属酸化物膜を形成することが可能になった。

これらの多層膜被覆粉体はある基体粒子だけが備える性質のほかに別の性質を合わせ持ち、複合した機能を有する粉体として、主に顔料および化粧品原料用粉体等に用いることが試みられた。

しかしながら、金属や金属化合物を基体とする粉体はインキに使用する場合、比重が大きく使用前に液中で沈降しやすいため、分散が容易でなく均一化しにく

THIS PAGE BLANK (USPTO)

いという問題がある。また、インキ用粉体やプラスチック用フィラーなどに用いるためには着色が必要であるが、メカノケミカル法では顔料自体も粉碎されるため、顔料粒子径が小さくなり色が薄くなるため染料などで着色することが必要となる。また、プラスチック用フィラーとして樹脂中に分散させるため混練する際にメカノケミカル法で形成された殻から粉体粒子が剥離し、このため色が変化することがあるという問題がある。

化粧品原料、特に乳液状化粧品原料についても使用しにくいという問題がある。また、例えば樹脂粉体表面に酸化チタン等の粒子を付着させた場合、使用中に表面の被覆殻から粉体粒子が剥離し、このため色が変化することがあるという問題がある。

従って、本発明の目的は、これらの問題を解消し、染料や顔料を用いずとも、軽い基体粉体に着色し流体中に分散して青、緑、黄色などの単色のカラーインキ用顔料およびプラスチック・紙用フィラーを設計することができ、安定な色調の顔料粉体を提供すること、また、マスカラやまゆずみなどの単色の着色粉体を設計することができ、かつ皮膚に有害な紫外線や赤外線を吸収することができるカラー化粧品原料とすることができる着色粉体を提供することを目的とするものである。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

発明の開示

本発明者らは、鋭意研究を進めた結果、粉体表面に屈折率の異なる多層の薄膜を形成することにより多層膜の反射光干渉波形を調整し、染料や顔料を用いずとも青、緑、黄色などの安定な色調の着色粉体が見出され、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は下記的手段により達成することができる。

(1) 比重0.1～10.5の基体粒子の表面に複数の屈折率の異なる被膜層を有することを特徴とする多層膜被覆粉体。

(2) 基体粒子が球状または破碎の粒子であることを特徴とする前記(1)の多層膜被覆粉体。

(3) 複数の被膜層の少なくとも1層が無機金属化合物層であることを特徴とする前記(1)の多層膜被覆粉体。

(4) 前記無機金属化合物層が金属酸化物膜層であることを特徴とする前記(3)の多層膜被覆粉体。

(5) 金属酸化物膜の少なくとも1層が、金属アルコキシドの加水分解により形成されたものであることを特徴とする前記(4)の多層膜被覆粉体。

(6) 金属酸化物膜の少なくとも1層が、金属塩水溶液の反応の反応により形成されたものであることを特徴とする前記(4)の多層膜被覆粉体。

(7) 複数の被膜層の少なくとも1層が金属層または合金層であることを特徴とする前記(1)の多層膜被覆粉体。

(8) 複数の被膜層の少なくとも1層が有機物層であることを特徴とする前記(1)の多層膜被覆粉体。

(9) 前記各単位被膜層の膜厚の設定は、下記式(1)：

$$N \times d = m \times \lambda / 4 \quad (1)$$

〔但し、Nは複素屈折率、dは基本膜厚、mは整数(自然数)、λは前記干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムの波長を表し、Nは下記式(2)：

$$N = n + i \kappa \quad (2)$$

(nは各単位被膜層の屈折率、iは複素数、κは減衰係数を表す)〕

を満たす基本膜厚とし、屈折率の減衰係数κによる位相ずれ、膜界面での位相ず

THIS PAGE BLANK (USPTO)

れ、屈折率の分散および粒子形状に依存するピークシフトからなる関数より、各単位被膜層が前記特定の同一波長の干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムを有するように、該各単位被膜層の実膜厚を補正したものであることを特徴とする前記（１）の多層膜被覆粉体。

（１０）前記（１）～（８）のいずれかの多層膜被覆粉体を用いた顔料粉体。

（１１）前記（１）～（８）のいずれかの多層膜被覆粉体を用いた化粧品用原料。

本発明において、多層膜被覆粉体の基体を構成する比重 0.1～10.5 の基体粒子は特に限定されるものではなく、有機物でも無機物でもよい。この場合、基体の比重は流動性、浮遊性の面から 0.1～5.5 が好ましく、より好ましくは 0.1～2.8 の範囲である。基体の比重が 0.1 未満では液体中の浮力が大きすぎ、膜を多層あるいは非常に厚くする必要があり、不経済である。一方、10.5 を超えると、浮遊させるための膜が厚くなり、同様に不経済であり、さらに化粧品などの場合、粒径が大きすぎるとザラザラとした触感があり不適である。顔料粉体、化粧品用原料粉体においては、後述する被覆膜製膜工程の焼成の熱による影響を受けないことから無機物が好ましい。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

樹脂粒子の具体例としては、セルロースパウダー、酢酸セルロースパウダー、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリエステル、メラミン樹脂、ポリウレタン、酢酸ビニル樹脂、ケイ素樹脂、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、エチレン、プロピレン及びこれらの誘導体の重合または共重合により得られる球状または破砕の粒子などが挙げられる。特に好ましい樹脂粒子はアクリル酸またはメタアクリル酸エステルの重合により得られる球状のアクリル樹脂粒子である。

無機物としてはシラスバルーン（中空ケイ酸粒子）などの無機中空粒子、微小炭素中空球（クレカスフェア）、電融アルミナバブル、アエロジル、ホワイトカーボン、シリカ微小中空球、炭酸カルシウム微小中空球、炭酸カルシウム、パーライト、タルク、ベントナイト、カオリン等を用いることができる。

本発明の多層膜被覆粉体において、比重0.1～10.5の基体粒子の表面に形成される複数の被膜層は、それらの屈折率が互いに異なるものであることが必要であり、それらの被膜層を構成する材料は無機金属化合物、金属または合金、および有機物のうちから任意に選択することが望ましい。

この複数の被膜層は、いずれも緻密で連続した膜であることによって、その特性を優れたものとすることができる。

被膜層を構成する無機金属化合物としては、その代表的なものとして金属酸化物が挙げられ、具体例として例えば鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム、ケイ素、カルシウム、マグネシウム、バリウムなどの酸化物、あるいはチタン酸バリウム、チタン酸鉛など、これらの複合酸化物が挙げられる。さらに、金属酸化物以外の金属化合物としてはフッ化マグネシウム、フッ化カルシウムなどの金属フッ化物、鉄窒化物などの金属窒化物、硫化亜鉛、硫化カドミウムなどの金属硫化物、炭酸カルシウムなどの金属炭酸塩、磷酸カルシウムなどの金属磷酸塩、金属炭化物などが挙げられる。特に、シリカ等は、多層膜被覆粉体としての特性を良く与えるものである。

被膜層を構成する金属単体としては金属銀、金属コバルト、金属ニッケル、金

THIS PAGE BLANK (USPTO)

属鉄などが挙げられ、金属合金としては鉄・ニッケル合金、鉄・コバルト合金、鉄・ニッケル合金窒化物、鉄・ニッケル・コバルト合金窒化物などが挙げられる。

被膜層を構成する有機物としては、基体を構成する上記の有機物と同一でも異なってもよく、特に限定されるものではないが、好ましくは樹脂である。樹脂の具体例としては、セルロース、酢酸セルロース、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリエステル、メラミン樹脂、ポリウレタン、酢酸ビニル樹脂、ケイ素樹脂、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、エチレン、プロピレン及びこれらの誘導体の重合体または共重合体などが挙げられる。

このように、被膜層を構成する材料として種々の材料を使用することができるが、それらの材料の組合せは各被膜層の屈折率を考慮した上で、顔料や塗料の種類、目的、被塗布物などに応じて適宜選択することが必要である。

粉体が化粧品原料用の場合、当然のことながら最外層の被膜層を構成する材料は生体に対して不活性であるか、少なくとも悪影響を及ぼさないものでなければならない。そのような材料の代表例として二酸化チタンを挙げることができる。

また、二酸化チタンは、UV波を特異的に吸収するという性質を持つことから、有効であるといえる。また、金属膜と酸化チタン膜を使用し、膜厚を適当に制御することにより、赤外域全域において高い反射率を有する粉体とすることができ、UVならびにIRカット化粧料とすることもできる。

被覆層に有機物を用いる場合、他の層については、金属酸化物膜からなるものであることが好ましい。

本発明において、被覆される有機物粉体の形状はどのような形状でもよい。例えば粉碎物のような不定形でも被覆および着色は可能であるが、特に球状のものが好ましい。

本発明の多層膜被覆粉体の粒径は、特に限定されず、目的に応じて適宜調整することができるが、通常は $0.01\mu\text{m}$ ～数mmの範囲である。ただし、カラーの場合には可視光干渉を用いた色材とする場合には、粒径を $0.06\sim1000\mu\text{m}$ にするのが好ましい。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

前記複数の被膜層を構成する各単位被膜層は、特定の同一波長の干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムを有するように各単位被膜層の膜厚を設定したものであることが望ましい。さらに好ましくは、各単位被膜層の膜厚の設定は、下記式(1)：

$$N \times d = m \times \lambda / 4 \quad (1)$$

〔但し、 N は複素屈折率、 d は基本膜厚、 m は整数(自然数)、 λ は前記干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムの波長を表し、 N は下記式(2)：

$$N = n + i \kappa \quad (2)$$

(n は各単位被膜層の屈折率、 i は複素数、 κ は減衰係数を表す)〕

を満たす基本膜厚とし、屈折率の減衰係数 κ による位相ずれ、膜界面での位相ずれ、屈折率の分散および粒子形状に依存するピークシフトからなる関数より、各単位被膜層が前記特定の同一波長の干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムを有するように、該各単位被膜層の実膜厚を補正したものである。

その膜の形成方法としては、その形成する物質に応じて次のような方法を挙げることができるが、その外の方法を使用することもできる。

(1) 有機物膜(樹脂膜)を形成する場合

a. 液相中での重合法

基体となる粒子を分散させて乳化重合させることにより、その粒子の上に樹脂膜を形成させる方法などが使用できる。

b. 気相中での製膜法(CVD)(PVD)

(2) 無機金属化合物膜を形成する場合

THIS PAGE BLANK (USPTO)

により、基体粒子の表面に2層の、高屈折率の金属酸化物膜と低屈折率の金属酸化物膜を有する粉体が得られる。さらに、この金属酸化物膜を形成する操作を繰り返すことにより、多層の金属酸化物膜をその表面上に有する粉体が得られる。その際、前記したように、高屈折率の金属酸化物膜と低屈折率の金属酸化物膜が交互に設けられている粉体とすることにより、高い反射率を有する粉体が得られ、白色度の高い粉体となる。

基体粒子または金属酸化物膜の表面に金属膜を設ける手段としては、上記無電解メッキ法による他、接触電気メッキ法によって設けることもでき、またスパッタリング法によって設けることもできる。しかしながら、接触電気メッキ法では粉体が電極に接触しないときにはメッキされず、スパッタリング法においては、粉体に金属蒸気が均一に当たらず、いずれの方法も各粉体ごとに被覆される膜厚が異なる。これに対して、無電解メッキによる皮膜形成法では緻密で均一な膜を形成でき、かつ膜厚を調節しやすいので好ましい。また金属膜は、金属酸化物膜と同様に皮膜形成後に加熱処理することが好ましい。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

以下、図面を参照しながら本発明をさらに詳しく説明する。図1は、本発明の多層膜被覆粉体の概念的構造を示す断面図であって、比重0.1～10.5の基体粒子1を核とし、その表面に2層の、屈折率の異なる被膜層2、3がそれぞれ設けられている。

また、基体粒子の表面に形成する屈折率の異なる交互被覆膜の各層の厚さを調整することにより特別の機能を与えることができる。例えば、基体粒子の表面に、屈折率の異なる交互被覆膜を、次の式(1)を満たすように、被膜を形成する物質の屈折率 n と可視光の波長の4分の1の整数 m 倍に相当する厚さ d を有する交互膜を適当な厚さと枚数設けると、特定の波長 λ の光(フレネルの干渉反射を利用したもの)が反射または吸収される。

$$n d = m \lambda / 4 \quad (1)$$

この作用を利用して、基体粒子の表面に目標とする可視光の波長に対し式(1)を満たすような膜の厚みと屈折率を有する酸化物膜を製膜し、さらにその上に屈折率の異なる酸化物膜を被覆することを1度あるいはそれ以上交互に繰り返すことにより可視光域に特有の反射あるいは吸収波長幅を有する膜が形成される。このとき製膜する物質の順序は次のように決める。まず基体の屈折率が高いときには第1層目が屈折率の低い膜、逆の関係の場合には第1層目が屈折率の高い膜とすることが好ましい。

膜厚は、膜屈折率と膜厚の積である光学膜厚の変化を分光光度計などで反射波形として測定、制御するが、反射波形が最終的に必要な波形になるように各層の

THIS PAGE BLANK (USPTO)

膜厚を設計する。例えば、図2に示すように、多層膜を構成する各単位被膜の反射波形のピーク位置がずれた場合に白色の粉体となり、一方、図3に示すように各単位被膜の反射波形のピーク位置を精密に合わせると、染料や顔料を用いずとも青、緑、黄色などの単色の着色粉体とすることができる。

ただし、実際の粉体の場合、粉体の粒径、形状、膜物質および基体粒子物質の相互の界面での位相ずれ及び屈折率の波長依存性によるピークシフトなどを考慮して設計する必要がある。基体上に形成する膜の厚さについて、分かりやすく説明すると、平行平面に形成される平行膜によるフレネル干渉は上記式(1)の n を次の式(2)の N に置き換えた条件で設計する。平行平板面に平行膜を形成する場合でも金属膜が含まれる場合には、式(2)の金属の屈折率 N に減衰係数 κ が含まれる。なお、透明酸化物(誘電体)の場合には κ は非常に小さく無視できる。

$$N = n + i\kappa \quad (i \text{ は複素数を表す}) \quad (2)$$

この減衰係数 κ が大きいと、膜物質および基体粒子物質の相互の界面での位相ずれが大きくなり、さらに多層膜のすべての層に位相ずれによる干渉最適膜厚に影響を及ぼす。

これにより幾何学的な膜厚だけを合わせてもピーク位置がずれるため、特に単色に着色する際に色が淡くなる。これを防ぐためには、すべての膜に対する位相ずれの影響を加味し、コンピュータシミュレーションであらかじめ膜厚の組合せが最適になるように設計する。

さらに、金属表面にある酸化物層のための位相ずれや、屈折率の波長依存性によるピークシフトがある。これらを補正するためには、分光光度計などで、反射ピークや吸収ボトムが最終目的膜数で目標波長になるよう最適の条件を見出すことが必要である。

球状粉体などの曲面に形成された膜の干渉は平板と同様に起こり、基本的にはフレネルの干渉原理に従う。したがって、着色方法も図2および図3のように白色および単色に設計することができる。ただし曲面の場合には、粉体に入射し反射された光が複雑に干渉を起こす。これらの干渉波形は膜数が少ない場合には平板とほぼ同じである。しかし、総数が増えると多層膜内部での干渉がより複雑に

THIS PAGE BLANK (USPTO)

なる。多層膜の場合もフレネル干渉に基づいて、反射分光曲線をコンピュータシ

THIS PAGE BLANK (USPTO)

gを加えて溶解し、5分間煮沸した。冷却後、エタノール100mlを加え還元液とした。

(3層目チタニアコーティング)

金属銀-チタニアコート粉体E₂ 10gをエタノール250ml中に分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を55℃に保持した。これにチタンイソプロポキシド4.5gを加え攪拌した。さらにエタノール30mlと水5.5gの混合溶液を60分かけて滴下した後、2時間反応させ、十分な量のエタノールで希釈洗浄した後、真空乾燥機で180℃、8時間乾燥した。乾燥後、チタニア-金属銀コート粉体Eを得た。得られたチタニア-金属銀コート粉体Eは分散性が良く、それぞれ単粒子であった。また、この粉体の分光反射曲線のボトム波長は585nmであり、両側に向かって反射率が上昇した。最大反射率は45%で、赤紫であった。さらに、赤外域では銀膜による反射で780~910nmで反射率は上昇し続け、最大反射率は60%であった。しかし紫外域では銀膜およびチタニア膜により300nm以下の紫外光が吸収され、反射率はこの領域で5%以下であった。

上記第1~3層の屈折率および膜厚を表5に示す。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、染料や顔料を用いずとも、軽い基体粉体に着色し流体中に分散して青、緑、黄色などの単色のカラーインキ用顔料およびプラスチック・紙用フィラーを設計することができ、長期保存においても安定な色調の顔料粉体を提供することができる。

また、マスカラやまゆずみなどの原料として青、緑、黄色などの単色の着色粉体を設計することができる。この化粧品原料用粉体は染料や顔料を用いないため、染料や顔料の欠落、変質により色あせがなく、長期にわたり鮮明な色を保つことができる。また、着色だけではなく、例えばUVカット（日焼け止め）クリームやファンデーションなどの原料として紫外線や赤外線など有害な波長の電磁波を吸収して皮膚に到達しないような多層膜構造の粉体を設計することもできる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

請求の範囲

1. 比重0.1～10.5の基体粒子の表面に複数の屈折率の異なる被膜層を有することを特徴とする多層膜被覆粉体。
2. 複数の被膜層の少なくとも1層が無機金属化合物層であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多層膜被覆粉体。
3. 前記無機金属化合物層が金属酸化物膜層であることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の多層膜被覆粉体。
4. 複数の被膜層の少なくとも1層が金属層または合金層であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多層膜被覆粉体。
5. 複数の被膜層の少なくとも1層が有機物層であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多層膜被覆粉体。
6. 請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の多層膜被覆粉体を用いた顔料粉体。
7. 請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の多層膜被覆粉体を用いた化粧品用原料。
8. (削除)
9. (追加) 基体粒子が球状または破碎の粒子であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多層膜被覆粉体。
10. (追加) 金属酸化物膜の少なくとも1層が、金属アルコキシドの加水分解により形成されたものであることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の多層膜被覆粉体。
11. (追加) 金属酸化物膜の少なくとも1層が、金属塩水溶液の反応により形成されたものであることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の多層膜被覆粉体。
12. (追加) 前記各単位被膜層の膜厚の設定は、下記式(1)：

$$N \times d = m \times \lambda / 4 \quad (1)$$

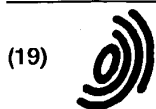
〔但し、Nは複素屈折率、dは基本膜厚、mは整数(自然数)、λは前記干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムの波長を表し、Nは下記式(2)：

THIS PAGE BLANK (USPTO)

$$N = n + i \kappa \quad (2)$$

(n は各単位被膜層の屈折率、 i は複素数、 κ は減衰係数を表す)]
を満たす基本膜厚とし、屈折率の減衰係数 κ による位相ずれ、膜界面での位相ずれ、屈折率の分散および粒子形状に依存するピークシフトからなる関数より、各単位被膜層が前記特定の同一波長の干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムを有するように、該各単位被膜層の実膜厚を補正したものであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多層膜被覆粉体。

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 913 432 A1**

(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**
published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:
06.05.1999 Bulletin 1999/18

(21) Application number: 97925293.9

(22) Date of filing: 06.06.1997

(51) Int. Cl.⁶: **C09C 3/00**, C08K 9/00,
C09D 11/00, A61K 7/02,
C09K 3/00, C10M 125/04,
C10M 171/06
// (C10N20/06, 40:14)

(86) International application number:
PCT/JP97/01939

(87) International publication number:
WO 97/47693 (18.12.1997 Gazette 1997/54)

(84) Designated Contracting States:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

(30) Priority: 10.06.1996 JP 147417/96
10.06.1996 JP 147418/96
10.06.1996 JP 147421/96

(71) Applicants:
• NITTETSU MINING CO., LTD.
Tokyo 100 (JP)
• Nakatsuka, Katsuto
Sendai-shi- Miyagi 982-02 (JP)

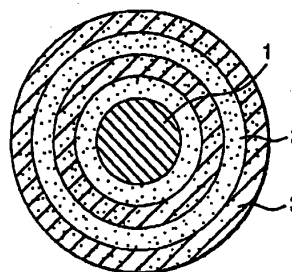
(72) Inventors:
• NAKATSUKA, Katsuto
Sendai-shi, Miyagi 982-02 (JP)
• ATARASHI, Takafumi,
Nittetsu Mining Co., Ltd.
Nishitama-gun, Tokyo 190-0182 (JP)

(74) Representative:
Grünecker, Kinkeldey,
Stockmair & Schwanhäusser
Anwaltssozietät
Maximilianstrasse 58
80538 München (DE)

(54) **MULTILAYER COATED POWDER**

(57) A pigment powder of a stable color tone which comprises a lightweight base particle and is capable of being colored without using a dye or pigment and with which not only a pigment for monochromatic color inks, e.g., blue, green, or yellow inks, can be obtained by dispersing the pigment powder into a fluid, but also a filler for plastics/papers can be designed; a powder for use as a material for color cosmetics which is a powder with which monochromatic colored powders, such as mascaras or eyebrow pencils, can be designed and which is capable of absorbing ultraviolet and infrared rays harmful to the skin; and a lightweight powder which, when dispersed into a fluid, can give a material for an electrorheological fluid, in particular, a colored powder capable of giving a material for a colored fluid. These powders each is a multilayer-coated powder comprising powder particles each comprising a nuclear particle 1 having a specific gravity of 0.1 to 10.5, e.g., an acrylic resin particle or an inorganic hollow particle, and having on the surface thereof plural thin coating layers 2 and 3 which are different in refractive index (titanium dioxide film, titania film, polystyrene film, silver metal film, etc.).

FIG. 1



EP 0 913 432 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Description

TECHNICAL FIELD

5 [0001] The present invention relates to a multilayer-coated powder and a pigment, material for a cosmetic, and powder for use in an electrorheological fluid each comprising the multilayer-coated powder. More particularly, this invention relates to a pigment powder for use in a color ink and as a filler for plastics/papers; a material for color cosmetics which comprises a lightweight powder; and a powder for use in an electrorheological fluid having excellent voltage responsiveness which can rapidly and reversibly change its apparent viscosity by the action of applied voltage (on/off, voltage
10 change), can change into even a gel state showing no flowability, and is thought to be used in applications, such as clutches, valves, dampers, brakes, shock absorbers, and actuators. The present invention furthermore relates to a powder whose electrorheological properties are utilized and which is usable as marker particles for examining the flowing state of a fluid based on the properties of the powder, e.g., as a tracer for determining a flowing state by the laser Doppler method.

15

BACKGROUND ART

[0002] The present inventors previously invented a powder comprising a base particle of a metal or metal compound and having thereon a metal oxide film which has an even thickness from 0.01 to 20 μm and in which the metal contained therein is different from the metal constituting the base particle in order to provide a powder which combines properties inherent only in the metal particle or metal compound particle with other properties so as to have a combination of functions (Unexamined Published Japanese Patent Application No. 6-228604). The present inventors further improved the above powder and invented a powder comprising a base particle having not a single layer of a metal oxide but plural layers of a metal oxide film and a metal film alternatively (Unexamined Published Japanese Patent Application No. 7-90310).

[0003] For producing these powders, it is necessary to form plural metal oxide films each having an even thickness over a base particle. Since it is difficult to deposit a metal oxide or a metal compound as a precursor therefrom an aqueous metal salt solution, the present inventors developed a method which comprises dispersing the base particle into a metal alkoxide solution and hydrolyzing the metal alkoxide to thereby form a metal oxide film on the base particle. Due to this method, it has become possible to form a thin metal oxide film which is even in thickness and, in particular, the formation of a multilayered metal oxide film has become possible.

[0004] Attempts were made to use these multilayer-coated powders as powders combining properties inherent only in given a base particle with other properties so as to have a combination of functions, mainly in applications, such as pigments, materials for cosmetics, and powders for use in electrorheological fluids.

35 [0005] In connection with the powders for use in electrorheological fluids (ERF), it is noted that an electrorheological fluid, which is called also an electroviscous fluid or electroresponsive fluid, is a functional fluid which usually is in a liquid state showing flowability but which, upon application of a high voltage, undergoes a considerable viscosity increase and can finally change into a gel state showing no flowability.

[0006] Proposed so far as such fluids are a certain kind of polymer solution and suspensions of various particles. However, the former fluid does not sufficiently perform functions of an electrorheological fluid because the viscosity increase thereof with increasing applied voltage is small. Investigations have hence been made mainly on the latter fluids of the particle dispersion type. This is because ERFs of the particle dispersion type show a relatively satisfactory viscosity increase with increasing applied voltage (Winslow effect) as compared with the polymer solution type.

45 [0007] Incidentally, the particulate materials which have been known as particles to be dispersed into oily media to prepare electrorheological fluids include inorganic and organic substances, such as silica, ion-exchange resins, barium titanate, hydrous phenolic resins, crystalline zeolites, cellulose, starch, and soybean casein (Examined Japanese Patent Publication No. 45-10048, Unexamined Published Japanese Patent Application No. 48-17806, Examined Japanese Patent Publication No. 58-32197, Unexamined Published Japanese Patent Applications Nos. 58-179259, 63-185812, and 4-89893, etc.)

50 [0008] Furthermore, since inorganic substances have a high ERF effect and polymer particles have satisfactory dispersibility, it has been proposed to deposit fine particles of an inorganic substance on the surface of polymer particles to form an inorganic/organic composite two-layer structure to thereby give a powder for use in an electrorheological fluid (Gekkan Tribology, Aug. 1994 issue, p.24).

55 [0009] However, for use in inks, the powders comprising a metal or metal compound as a base have a problem that the powder particles are apt to precipitate in the liquid before use because of their large specific gravity and are difficult to disperse evenly. For use as a powder for inks, a filler for plastics, and the like, the powders should be colored. However, since use of a mechanochemical method results in pulverization of the pigment itself and, hence, in a reduced pigment particle diameter and a lighter color, it is necessary to use a dye or the like to color the powders. There also is a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

problem that when the powders are used as a filler for plastics and subjected to kneading so as to be dispersed into a resin, then powder particles separate from the shells formed by a mechanochemical method and this may result in a color change.

5 [0010] With respect to materials for cosmetics, in particular, materials for emulsion-form cosmetics, there is a problem that the powders are difficult to use. In the case of a powder obtained by depositing particles of titanium oxide or the like on the particle surfaces of, for example, a resin powder, there is a problem that powder particles separate from the surface coating shells during use to cause a color change.

10 [0011] Furthermore, the inorganic/organic composite type powder for ERFs, among the prior art techniques described above, has the following problem because of its characteristic structure, which comprises polymer particles (cores) having satisfactory dispersibility and fine particles of an inorganic substance deposited on the surface of each polymer particle. Namely, in a powder obtained by depositing fine particles of titanium oxide or the like on the surface of each resin powder particle, there are cases where powder particles covering the resin powder particles separate from the resin particles during operation.

15 [0012] In order that particles for use in electrorheological fluids be used as a powder for color printer inks, color displays, or the like, the particles should be colored. However, none of the conventional electrorheological fluids has not been colored. If a colored electrorheological fluid is obtained, it can be used in printers, such as Hertz type printers (see C.H. Hertz et al., Agui Takeshi et al., "Real Color Hard Copy", Sangyo Tosho K.K., published on Oct. 8, 1993, p.56).

20 [0013] Consequently, an object of the present invention is to eliminate these problems and provide: a pigment powder of a stable color tone which comprises a lightweight base particle and is capable of being colored without using a dye or pigment and with which not only a pigment for monochromatic color inks, e.g., blue, green, or yellow inks, can be obtained by dispersing the pigment powder into a fluid, but also a filler for plastics/papers can be designed; a material for color cosmetics which is a powder with which monochromatic colored powders, such as mascaras or eyebrow pencils, can be designed and which is capable of absorbing ultraviolet and infrared rays harmful to the skin; and a lightweight powder which, when dispersed into a fluid, can give a material for an electrorheological fluid, in particular, a colored powder capable of giving a material for a colored fluid.

DISCLOSURE OF THE INVENTION

30 [0014] The present inventors made intensive studies. As a result, they have found that a powder colored in a stable tone, such as blue, green, or yellow, can be obtained without a dye or a pigment by forming a thin film comprising plural layers differing in refractive index on the surface of a powder to regulate the multilayered film with respect to reflected-light interference waveform. The present invention has thus been completed.

[0015] Specifically, the present invention can be achieved by the following means:

- 35 (1) A multilayer-coated powder comprising a base particle having a specific gravity of 0.1 to 10.5 and having thereon plural coating layers which are different from each other in refractive index;
- (2) The multilayer-coated powder according to the above (1), wherein at least one of the coating layers is an inorganic metal compound layer;
- (3) The multilayer-coated powder according to the above (2), wherein the inorganic metal compound layer is a metal oxide film layer;
- 40 (4) The multilayer-coated powder according to the above (1), wherein at least one of the coating layers is a metal layer or an alloy layer;
- (5) The multilayer-coated powder according to the above (1), wherein at least one of the coating layers is an organic layer;
- 45 (6) A pigment powder, comprising the multilayer-coated powder according to any one of the above (1) to (5);
- (7) A material for a cosmetic, comprising the multilayer-coated powder according to any one of the above (1) to (5); and
- (8) A powder for an electrorheological fluid, comprising the multilayer-coated powder according to any one of the above (1) to (5).

50 [0016] In the present invention, the base particle having a specific gravity from 0.1 to 10.5, which constitutes the base of the multilayer-coated powder, is not particularly limited and may be made of either an organic or an inorganic substance. The specific gravity of this base is preferably from 0.1 to 5.5, more preferably from 0.1 to 2.8, from the standpoints of flowability and suspensibility. If the base has a specific gravity below 0.1, the buoyancy of the base is so large that the film should be made to comprise a larger number of layers or to be exceedingly thick, which is uneconomical. On the other hand, if the base has a specific gravity exceeding 10.5, a thick film for suspending the base is necessary, which also is uneconomical. In addition, in the case of cosmetics and the like, such a powder having too large a particle diameter is unsuitable because it gives a sandy feeling.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0017] For use in a pigment powder or a powder as a material for cosmetics, the base is preferably an inorganic substance because it is not influenced by the heat of burning in the step of coating film formation which will be described later. On the other hand, for use in a powder for electrorheological fluids, the base is preferably an organic substance, e.g., resin particles, from the standpoint of dispersibility into liquids.

5 [0018] Examples of the resin particles include cellulose powders, cellulose acetate powders, and spherical or pulverized particles obtained from polyamides, epoxy resins, polyesters, melamine resins, polyurethanes, vinyl acetate resins, and silicone resins or obtained by the polymerization or copolymerization of acrylic esters, methacrylic esters, styrene, ethylene, propylene, and derivatives thereof. Especially preferred resin particles are spherical acrylic resin particles obtained by the polymerization of acrylic acid or a methacrylic ester.

10 [0019] Usable as the inorganic substance are inorganic hollow particles, such as Shirasu balloons (hollow silicic acid particles), fine hollow carbon particles (Kureca Sphere), fused alumina bubbles, aerosil, white carbon, fine hollow silica spheres, fine hollow calcium carbonate spheres, calcium carbonate, pearlite, talc, bentonite, micas, such as synthetic micas and common mica, kaolin, and the like.

15 [0020] In the multilayer-coated powder of the present invention, the plural coating layers formed on each base particle having a specific gravity from 0.1 to 10.5 should be different from each other in refractive index. The materials constituting these coating layers are desirably selected suitably from inorganic metal compounds, metals, alloys, and organic substances.

[0021] These coating layers each is formed as a dense and continuous film, whereby they can have excellent properties.

20 [0022] Typical examples of the inorganic metal compounds which may constitute the coating layers include metal oxides. Specific examples thereof include the oxides of iron, nickel, chromium, titanium, aluminum, silicon, calcium, magnesium, and barium and composite oxides of these metals, such as barium titanate and lead titanate. Examples of the metal compounds other than metal oxides include metal fluorides, such as magnesium fluoride and calcium fluoride; metal nitrides, such as iron nitride; metal sulfides, such as zinc sulfide and cadmium sulfide; metal carbonates, 25 such as calcium carbonate; metal phosphates, such as calcium phosphate; and metal carbides. In particular, silica or the like enables the multilayer-coated powder to have satisfactory properties.

[0023] Examples of the elemental metals which may constitute the coating layers include silver metal, cobalt metal, nickel metal, and iron metal. Examples of the metal alloys include iron-nickel alloys, iron-cobalt alloys, iron-nickel alloy nitrides, and iron-nickel-cobalt alloy nitrides.

30 [0024] The organic substances which may constitute the coating layers may be the same as or different from the aforementioned organic substances usable for constituting the base, and are not particularly limited. However, resins are preferred. Examples of the resins include cellulose, cellulose acetate, polyamides, epoxy resins, polyesters, melamine resins, polyurethanes, vinyl acetate resins, silicone resins, and polymers or copolymers of acrylic esters, methacrylic esters, styrene, ethylene, propylene, and derivatives thereof.

35 [0025] Although various materials can be used to constitute the coating layers as described above, a suitable combination of materials should be selected according to the kind of a pigment or coating material, purposes, the substance to be coated, etc., while taking account of the refractive index of each coating layer.

[0026] If the powder is for use as a material for cosmetics, the coating layer as the outermost layer should, of course, be constituted of a material which is inert to the living body or which at least does not adversely influence the living body.

40 Typical examples of such materials include titanium dioxide.

[0027] Titanium dioxide is thought to be effective also because it has the property of specifically absorbing ultraviolet waves. By using a metal film and a titanium oxide film and suitably regulating their film thicknesses, a powder having a high reflectance throughout the whole infrared region can be obtained and a UV- and IR-cutting cosmetic can be prepared therefrom.

45 [0028] If the coating layers contain one or more organic substance layers, the other layers each is preferably a metal oxide film.

[0029] In the present invention, the organic powder to be coated may have any particle shape. Although particles of irregular shapes, such as pulverized particles, can be coated and colored, spherical particles are especially preferred.

50 [0030] The particle diameter of the multilayer-coated powder of the present invention is not particularly limited, and can be suitably regulated according to purposes. However, the particle diameter thereof is generally in the range from 0.01 μm to several millimeters. If the powder is to be used for coloring as a coloring material based on visible light interference, the particle diameter thereof is preferably regulated to 0.06 to 1,000 μm .

55 [0031] If the multilayer-coated powder is used in an electrorheological fluid, the liquid medium is not particularly limited as long as it is an insulating medium and is a high-boiling substance which is liquid under use conditions and has electrical insulating properties. Examples of commonly used liquid media include petroleum lubricants, transformer oils, silicone oils, dibutyl sebacate, chlorinated paraffins, brominated alkyls, alkyl esters of aromatic polycarboxylic acids, halophenyl alkyl ethers, and fluorochemical oils.

[0032] The amount of the powder added to the insulating medium is from 10 to 50% by volume. If the addition amount

THIS PAGE BLANK (USPTO)

thereof is smaller than 10% by volume, the resultant mixture shows too small a viscosity change with changing applied voltage and has insufficient electrorheological fluid properties. Amounts thereof exceeding 50% by volume are undesirable in that the resultant mixture has too high a viscosity in the ordinary state where no voltage is applied, and shows a thixotropic behavior.

- 5 [0033] The unit coating layers constituting the plural coating layers are preferably ones whose thicknesses have been determined so that these layers have interference reflection peaks or interference transmission bottoms at the same specific wavelength: More preferably, the thickness of each unit of the coating layer is determined by fixing a fundamental film thickness thereof which satisfies the following equation (1):

$$10 \quad N \times d = m \times \lambda / 4 \quad (1)$$

(wherein N represents a complex refractive index, d represents the fundamental film thickness, m represents an integer (natural number), and λ represents the wavelength at which the interference reflection peak or interference transmission peak appears, and N is defined by the following equation (2):

$$15 \quad N = n + i\kappa \quad (2)$$

(wherein n represents the refractive index of each unit coating layer, i represents complex number, and κ represents extinction coefficient)), and correcting the actual thickness of the each unit of the coating layers based on the function of the phase shift caused by the extinction coefficient κ of refractive index, the phase shift occurring at film interfaces, and the peak shift attributable to refractive index dispersion and particle shape so that the each unit of the coating layers has an interference reflection peak or an interference transmission bottom at the same specific wavelength as shown above.

- 20 [0034] For forming these films, the following methods may be used according to the substances to be deposited. However, other methods can be used.

(1) Formation of Organic Substance Film (Resin Film):

a. Polymerization in Liquid Phase

- 30 [0035] Use can be made, for example, of a method in which particles serving as a base are dispersed and emulsion polymerization is conducted to form a resin film on each particle.

b. Film Formation in Vapor Phase (CVD) (PVD)

35 (2) Formation of Inorganic Metal Compound Film:

a. Solid Deposition in Liquid Phase

- 40 [0036] A preferred method is to disperse particles serving as a base into a metal alkoxide solution and hydrolyze the metal alkoxide to thereby form a metal oxide film on each particle. This method can form a dense metal oxide film. It is also possible to react an aqueous solution of a metal salt to thereby form a film of a metal oxide or the like on particles.

b. Film Formation in Vapor Phase (CVD) (PVD)

45 (3) Formation of Metal Film or Alloy Film:

a. Reduction of Metal Salt in Liquid Phase

- 50 [0037] Use is made of the so-called chemical plating method in which the metal salt contained in an aqueous metal salt solution is reduced to deposit the metal to thereby form a metal film.

b. Film Formation in Vapor Phase (CVD) (PVD)

- 55 [0038] A metal film can be formed on the surfaces of particles, for example, by the vapor deposition of a metal.
[0039] A method for forming a multilayered film composed of layers of a metal oxide having a high refractive index and, alternately arranged therewith, layers of a metal oxide having a low refractive index is explained below in detail as an example. First, a base particle are dispersed into an alcohol solution of an alkoxide of titanium, zirconium, etc. A

THIS PAGE BLANK (USPTO)

mixed solution comprising water, an alcohol, and a catalyst is added dropwise to the dispersion under stirring to hydrolyze the alkoxide to thereby form on the surface of each base particle a film of titanium oxide or zirconium oxide as a high-refractive-index film. Thereafter, this powder is taken out by solid/liquid separation, dried, and then subjected to a heat treatment. The drying may be conducted by any means selected from vacuum drying with heating, vacuum drying, and natural drying. It is also possible to use an apparatus, such as a spray dryer, in an inert atmosphere while regulating the atmosphere. The heat treatment may be accomplished by heating the powder at 150 to 1100°C (when the base particle is an inorganic particle) or at 150 to 500°C (when the base particle is not an inorganic particle) for 1 minute to 3 hours either in air when the coating composition does not undergo oxidation or in an inert atmosphere when the coating composition is susceptible to oxidation. Subsequently, the particles having the high-refractive-index film formed thereon are dispersed into an alcohol solution of a metal alkoxide which gives an oxide having a low refractive index, such as a silicon alkoxide or aluminum alkoxide. A mixed solution comprising water, an alcohol, and a catalyst is added dropwise to the resultant dispersion under stirring to hydrolyze the alkoxide to thereby form over the surface of each base particle a film of silicon oxide or aluminum oxide as a low-refractive-index film. Thereafter, the powder is taken out by solid/liquid separation, vacuum-dried, and then heat-treated in the same manner as the above. As a result of the above procedure, a powder is obtained in which the base particle has, on the surface thereof, two layers comprising a high-refractive-index metal oxide film and a low-refractive-index metal oxide film. Furthermore, the above procedure for forming metal oxide films is repeated to thereby obtain a powder in which each particle has multiple metal oxide films on its surface. Since the powder thus obtained has high-refractive-index metal oxide films alternately arranged with low-refractive-index metal oxide films as stated hereinabove, it has a high reflectance and high whiteness.

[0040] For forming a metal film on a base particle or on a metal oxide film, contact electroplating or sputtering may be used, besides the electroless plating described above. However, the contact electroplating has a drawback that powder particles not in contact with an electrode are not plated, while the sputtering has a drawback that a metal vapor is not evenly applied to the powder particles. Namely, the thickness of the coating formed by either method varies from particle to particle. In contrast, the method of film formation by electroless plating is preferred in that a dense and even film can be formed and the film thickness is easy to regulate. The metal film is preferably subjected to a heat treatment after film formation in the same manner as for the metal oxide films.

[0041] If the powder of the present invention for use in an electrorheological fluid is produced by forming a multilayered film by an above-described method in such a manner that thin metal films are formed alternately, for example, on a base particle having a small specific gravity, the coated particles obtained are thought to have enhanced polarization like multilayer capacitors. Thus, particles having a small specific gravity and large polarization are obtained.

[0042] Furthermore, since a ferroelectric can be used as an interference film for coloring, a powder having a small specific gravity and a high relative permittivity can be obtained by forming a multilayered film comprising a ferroelectric. In particular, when films of barium titanate (refractive index, 1.8-2.3) or PZT (refractive index, 1.7-2.0) are formed as high-refractive-index films to a color base particle based on visible light multiple interference with low-refractive-index films, then the coated particles are suitable for use as a powder for electrorheological color fluids.

[0043] If the particles of the powder obtained are spherical, the particles orient instantaneously in an electric field without rotating. If the powder particles have shape anisotropy, the major axes orient parallel to the direction of the electric field.

[0044] In the above-described powder of the present invention, the multilayered coating has been united as a film with the surface of each particle. When the coating is an electrical conductor, it is susceptible to polarization to have positive and negative poles according to the direction of an electric field. If the core for this coating is an insulator, the coated particle is symmetrically polarized exactly like a capacitor.

[0045] The powder of the present invention for use in an electrorheological fluid (ERF) is highly useful. When this powder is used to form an electrorheological fluid, the fluid can rapidly and reversibly change its apparent viscosity by the action of applied voltage (on/off, voltage change) and can change into even a gel state showing no flowability. Namely, an electrorheological fluid having excellent voltage responsiveness can be formed which is thought to be used in applications such as clutches, valves, dampers, brakes, shock absorbers, and actuators. Furthermore, the powder of this invention is usable as marker particles for examining the flowing state of a fluid, e.g., as a tracer for determining a flowing state by the laser Doppler method.

[0046] The present invention will be explained below in more detail by reference to the drawings. Fig. 1 is a sectional view diagrammatically illustrating the structure of a particle of a multilayer-coated powder according to the present invention. The particle comprises a base particle 1 having a specific gravity from 0.1 to 10.5 as a nucleus and, alternately formed on the surface thereof, two coating layers 2 and two coating layers 3 differing in refractive index from the layers 2.

[0047] A special function can be imparted by regulating the thicknesses of the coating films differing in refractive index alternately formed on the surface of each base particle. For example, coating films differing in refractive index are alternately formed on each base particle so as to satisfy the following equation (1). Namely, films which each is made of a substance having a refractive index n and has a thickness d corresponding to m (integer) times the value which is one-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

fourth a wavelength of visible light are formed in an appropriate thickness and number. As a result, the light having a specific wavelength λ (the light utilizing Fresnel's interference reflection) is reflected or absorbed.

$$nd = m\lambda/4 \quad (1)$$

This function is utilized as follows. An oxide film having such a thickness and refractive index as to satisfy equation (1) with respect to a target wavelength of visible light is formed on the surface of each base particle, and this film is coated with an oxide film having a different refractive index. This procedure is conducted once or repeated one or more times to thereby form films which have a characteristic reflection or absorption wavelength width in the visible light region. In the above procedure, the sequence of material deposition for film formation is determined in the following manner. When the base has a high refractive index, a film having a low refractive index is preferably formed as the first layer. In the reverse case, a film having a high refractive index is preferably formed as the first layer.

[0048] Film thickness is controlled based on a measurement in which the change of optical film thickness, which is the product of the refractive index of the film and the film thickness, is determined as reflection waveform with a spectrophotometer or the like. The thickness of each layer is designed so that the reflection waveform conforms to the finally required waveform. For example, if the unit coating films constituting a multilayered film have reflection waveform peaks at different positions as shown in Fig. 2, the powder is white. On the other hand, when the unit coating films are regulated so that the reflection waveform peaks thereof are in exactly the same position as shown in Fig. 3, a monochromatic colored powder, e.g., a blue, green, or yellow powder, can be obtained without using a dye or pigment.

[0049] However, in the case of an actual powder, a design should be made while taking account of the particle diameter and shape of the powder, the phase shift occurring at interfaces between film materials and the base particle material, the peak shift attributable to the wavelength dependence of refractive index, etc. For example, if the base particle has a plane parallel plate shape, the Fresnel interference caused by parallel films formed on a plane surface of the particle is designed under the conditions including the above equation (1) in which n has been replaced with N defined by the following equation (2). In particular, if a metal film is contained, extinction coefficient κ is included in the refractive index N of the metal defined by equation (2) even though the particle shape is a plane parallel plate shape. In the case of transparent oxides (dielectrics), κ is exceedingly small and negligible.

$$N = n + i\kappa \quad (2)$$

(i represents a complex number)

[0050] When the extinction coefficient κ is large, an enhanced phase shift occurs at the interface between the film material and the base particle material, and this phase shift influences the optimum interference thicknesses of all layers of the multilayered film.

[0051] Because of the above, the mere regulation of geometrical film thicknesses results in different peak positions and, hence, in a lighter color especially in monochromatic coloring. In order to avoid this, a design is made beforehand through a computer simulation so as to result in an optimal combination of film thicknesses while taking account of influences of the phase shift on all films.

[0052] There also are the phase shift caused by an oxide layer present on a metal surface and the peak shift attributable to the wavelength dependence of refractive index. In order to correct these, it is necessary to use a spectrophotometer or the like to find optimal conditions under which reflection peaks or absorption bottoms appear at target wavelengths in a final target number of films.

[0053] In a film formed on a curved surface such as that of a spherical particle, interference occurs similarly to that on plane plates and is basically in accordance with Fresnel's interference principle. Consequently, a coloring method can be designed so as to produce a white powder and a monochromatic powder as shown in Figs. 2 and 3. However, in the case of curved surfaces, the light which has struck on the powder and has been reflected causes complicated interference. The resultant interference waveforms are almost the same as on plane plates when the number of films is small. However, as the total number of films increases, the interference within the multilayered film becomes more complicated. In the case of a multilayered film also, a spectral reflection curve can be designed beforehand based on Fresnel interference through a computer simulation so as to result in an optimal combination of film thicknesses. In particular, if coating films are formed on the surface of each base particle, the influences of a phase shift on the base particle surface and on all films are taken in account when a design is made beforehand through a computer simulation so as to result in an optimal combination of film thicknesses. Furthermore, the peak shift caused by an oxide layer present on the base particle surface and the peak shift attributable to the wavelength dependence of refractive index are also taken in account. In the actual production of a sample, designed spectral curves are referred to and, in order to correct these in actual films, it is necessary to use a spectrophotometer or the like, while changing film thicknesses, to find optimal conditions under which reflection peaks or absorption bottoms appear at target wavelengths in a final target number of films. Also if a powder having irregular particle shapes is colored, interference occurs due to the mul-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

tilayered film. A basic film design is hence made with reference to conditions for an interference multilayered film for spherical particles. The peak position for each of unit coating films constituting the multilayered film can be regulated by changing the thickness of the layer, and the film thickness can be regulated by changing the solution composition, reaction time, and the number of starting-material addition times. Thus, the powder can be colored in a desired tint. As described above, white and monochromatic powders can be obtained by finding optimal conditions under which reflection peaks or absorption bottoms appear at target wavelengths in a final target number of films, while changing film-forming conditions, such as solutions for film formation. Furthermore, by controlling a combination of materials for forming a multilayered film and the thicknesses of the unit coating films, the color development by interference in the multilayered film can be regulated. Thus, a powder can be colored in a desired bright tint without using a dye or pigment.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0054]

Fig. 1 is a sectional view diagrammatically illustrating the structure of a particle of a multilayer-coated powder according to the present invention; numeral 1 denotes a base particle, 2 a coating layer, and 3 a coating layer.

Fig. 2 is a graphic presentation showing reflection intensity spectral waveforms for the unit coating films constituting the multilayered film of a powder colored in white.

Fig. 3 is a graphic presentation showing reflection intensity spectral waveforms for the unit coating films constituting the multilayered film of a powder colored monochromatically.

BEST MODES FOR CARRYING OUT THE INVENTION

[0055] The present invention will be explained below in more detail by reference to Examples. However, the invention should not be construed as being limited to these Examples only.

EXAMPLE 1

Intended use: pigment powder

First layer: titania coating

[0056] To 10 g of an acrylic powder (average particle diameter, 1.5 μm ; specific gravity, 1.4) was added 250 ml of ethanol to disperse the particles. The container was heated with an oil bath to keep the temperature of the liquid at 55°C. Thereto was added 3.5 g of titanium isopropoxide. This mixture was stirred. A solution prepared by mixing 30 ml of ethanol with 3.5 g of water was added dropwise to the above mixture over 60 minutes, and the resultant mixture was allowed to react for 2 hours. This reaction mixture was diluted and washed with a sufficient amount of ethanol and then dried with a vacuum dryer at 180°C for 8 hours. After the drying, titania-coated powder A₁ was obtained. The titania-coated powder A₁ obtained had satisfactory dispersibility and was composed of independent particles. This powder A₁ had a spectral reflection curve having a peak wavelength of 455 nm and had a reflectance at the peak wavelength of 32%. It was pale-blue.

Second layer: silica coating

[0057] To 10 g of the titania-coated powder A₁ was added 100 ml of ethanol to disperse the particles. The container was heated with an oil bath to keep the temperature of the liquid at 55°C. Thereto were added 6 g of silicon ethoxide, ammonia water (29%), and 8 g of water. This mixture was allowed to react for 3 hours under stirring. After the reaction, the reaction mixture was diluted and washed with a sufficient amount of ethanol and then filtered. The solid matter obtained was dried with a vacuum dryer at 180°C for 8 hours. After the drying, silica-titania-coated powder A₂ was obtained. The silica-titania-coated powder A₂ obtained had excellent dispersibility.

Third layer: titania coating

[0058] To 10 g of the silica-titania-coated powder A₂ was added 250 ml of ethanol to disperse the particles. The container was heated with an oil bath to keep the temperature of the liquid at 55°C. Thereto was added 3.4 g of titanium isopropoxide. This mixture was stirred. A solution prepared by mixing 30 ml of ethanol with 3.4 g of water was added dropwise to the above mixture over 60 minutes, and the resultant mixture was allowed to react for 2 hours. This reaction mixture was diluted and washed with a sufficient amount of ethanol and then dried with a vacuum dryer at 180°C for 8

THIS PAGE BLANK (USPTO)

hours. After the drying, titania-silica-coated powder A was obtained. The titania-silica-coated powder A obtained had satisfactory dispersibility and was composed of independent particles. This powder A had a spectral reflection curve having a peak wavelength of 448 nm and had a reflectance at the peak wavelength of 45%. It was blue.

[0059] The refractive index and film thickness of each of the first to third layers are shown in Table 1.

Table 1

Coating Layers	Refractive Index	Film Thickness (nm)
First layer: titania film	2.3	50
Second layer: silica film	1.45	99
Third layer: titania film	2.3	49

15 EXAMPLE 2

Intended use: pigment powder

First layer: titania coating

[0060] A hundred grams of an acrylic powder (average particle diameter, 55 μm ; specific gravity, 1.5) was placed in a lowly vacuum rotary mixing vessel in which a tungsten crucible containing a sufficient amount of a titania powder had been disposed beforehand in an upper part thereof. The crucible was heated to thereby vaporize the titania while stirring the acrylic powder. Thus, the powder in the rotary mixing vessel was coated with titania to obtain titania-coated powder B₁. The titania-coated powder B₁ obtained had satisfactory dispersibility and was composed of independent particles. This powder B₁ had a spectral reflection curve having a peak wavelength of 545 nm and had a reflectance at the peak wavelength of 78%. It was pale-green.

Second layer: magnesium fluoride coating

[0061] Eighty grams of the titania-coated powder B₁ was likewise placed in a lowly vacuum rotary mixing vessel in which a tungsten crucible containing a sufficient amount of a magnesium fluoride powder had been disposed beforehand in an upper part thereof. The crucible was heated to thereby vaporize the magnesium fluoride while stirring the powder B₁. Thus, the powder in the rotary mixing vessel was coated with magnesium fluoride to obtain magnesium fluoride-titania-coated powder B₂. The magnesium fluoride-titania-coated powder B₂ obtained had satisfactory dispersibility and was composed of independent particles.

Third layer: titania coating

[0062] A hundred grams of the magnesium fluoride-titania-coated powder B₂ was placed in a lowly vacuum rotary mixing vessel in which a tungsten crucible containing a sufficient amount of a titania powder had been disposed beforehand in an upper part thereof. The crucible was heated to thereby vaporize the titania while stirring the powder B₂. Thus, the powder in the rotary mixing vessel was coated with titania to obtain titania/magnesium fluoride-coated powder B. The titania/magnesium fluoride-coated powder B obtained had satisfactory dispersibility and was composed of independent particles. This powder C had a spectral reflection curve having a peak wavelength of 500 nm and had a reflectance at the peak wavelength of 88%. It was blue-green.

[0063] The refractive index and film thickness of each of the first to third layers are shown in Table 2.

Table 2

Coating Layers	Refractive Index	Film Thickness (nm)
First layer: titania film	2.6	52
Second layer: magnesium fluoride film	1.38	101
Third layer: titania film	2.6	48

THIS PAGE BLANK (USPTO)

EXAMPLE 3

Intended use: powder for cosmetic material

5 First layer: titania coating

[0064] To 10 g of an acrylic powder (average particle diameter, 1.5 μm ; specific gravity, 1.4) was added 250 ml of ethanol to disperse the particles. The container was heated with an oil bath to keep the temperature of the liquid at 55°C. Thereto was added 3.5 g of titanium isopropoxide. This mixture was stirred. A solution prepared by mixing 30 ml of ethanol with 3.5 g of water was added dropwise to the above mixture over 60 minutes, and the resultant mixture was allowed to react for 2 hours. This reaction mixture was diluted and washed with a sufficient amount of ethanol and then dried with a vacuum dryer at 180°C for 8 hours. After the drying, titania-coated powder C₁ was obtained. The titania-coated powder C₁ obtained had satisfactory dispersibility and was composed of independent particles. This powder had a spectral reflection curve having a peak wavelength of 455 nm and had a reflectance at the peak wavelength of 32%. It was pale-blue.

Second layer: polystyrene coating

[0065] To 600 g of distilled water was added 100 g of styrene monomer. While this mixture was heated to 70°C under stirring, sodium lauryl sulfate was added thereto to emulsify the monomer. With this emulsion was mixed 25 g of the titania-coated powder C₁. The resultant mixture was agitated at a high speed to sufficiently mix the ingredients. An aqueous ammonium persulfate solution was added thereto in an amount of 10% to initiate a polymerization reaction. The mixture was allowed to react for 4 hours under stirring. After completion of the reaction, the reaction mixture was diluted with 2 liters of distilled water, and the supernatant was discarded by decantation to collect the precipitate. This precipitate was dried on a filter paper to obtain polystyrene-titania-coated powder C₂. The polystyrene-titania-coated powder C₂ obtained had satisfactory dispersibility and was composed of independent particles.

Third layer: titania coating

[0066] To 10 g of the polystyrene-titania-coated powder C₂ was added 250 ml of ethanol to disperse the particles. The container was heated with an oil bath to keep the temperature of the liquid at 55°C. Thereto was added 3.4 g of titanium isopropoxide. This mixture was stirred. A solution prepared by mixing 30 ml of ethanol with 3.4 g of water was added dropwise to the above mixture over 60 minutes, and the resultant mixture was allowed to react for 2 hours. This reaction mixture was diluted and washed with a sufficient amount of ethanol and then dried with a vacuum dryer at 180°C for 8 hours. After the drying, titania-polystyrene-coated powder C was obtained. The titania-polystyrene-coated powder C obtained had satisfactory dispersibility and was composed of independent particles. This powder C had a spectral reflection curve having a peak wavelength of 448 nm and had a reflectance at the peak wavelength of 45%. It was blue.

[0067] The refractive index and film thickness of each of the first to third layers are shown in Table 3.

Table 3

Coating Layers	Refractive Index	Film Thickness (nm)
First layer: titania film	2.3	50
Second layer: polystyrene film	1.5	75
Third layer: titania film	2.3	49

EXAMPLE 4

Intended use: powder for cosmetic material

First layer: titania coating

[0068] To 10 g of an acrylic powder (average particle diameter, 1.5 μm ; specific gravity, 1.4) was added 250 ml of ethanol to disperse the particles. The container was heated with an oil bath to keep the temperature of the liquid at 55°C. Thereto was added 4.5 g of titanium isopropoxide. This mixture was stirred. A solution prepared by mixing 30 ml of ethanol with 4.5 g of water was added dropwise to the above mixture over 60 minutes, and the resultant mixture was

THIS PAGE BLANK (USPTO)

allowed to react for 2 hours. This reaction mixture was diluted and washed with a sufficient amount of ethanol and then dried with a vacuum dryer at 180°C for 8 hours. After the drying, titania-coated powder D₁ was obtained. The titania-coated powder D₁ obtained had satisfactory dispersibility and was composed of independent particles. This powder D₁ had a spectral reflection curve having a peak wavelength of 545 nm and had a reflectance at the peak wavelength of 31%. It was green.

Second layer: polystyrene coating

[0069] To 600 g of distilled water was added 127 g of styrene monomer. While this mixture was heated to 70°C under stirring, sodium lauryl sulfate was added thereto to emulsify the monomer. With this emulsion was mixed 25 g of the titania-coated powder D₁. The resultant mixture was agitated at a high speed to sufficiently mix the ingredients. An aqueous ammonium persulfate solution was added thereto in an amount of 10% to initiate a polymerization reaction. The mixture was allowed to react for 4 hours under stirring. After completion of the reaction, the reaction mixture was diluted with 2 liters of distilled water, and the supernatant was discarded by decantation to collect the precipitate. This precipitate was dried on a filter paper to obtain polystyrene-titania-coated powder D₂. The polystyrene-titania-coated powder D₂ obtained had satisfactory dispersibility and was composed of independent particles.

Third layer: titania coating

[0070] To 10 g of the polystyrene-titania-coated powder D₂ was added 250 ml of ethanol to disperse the particles. The container was heated with an oil bath to keep the temperature of the liquid at 55°C. Thereto was added 4.5 g of titanium isopropoxide. This mixture was stirred. A solution prepared by mixing 30 ml of ethanol with 4.5 g of water was added dropwise to the above mixture over 60 minutes, and the resultant mixture was allowed to react for 2 hours. This reaction mixture was diluted and washed with a sufficient amount of ethanol and then dried with a vacuum dryer at 180°C for 8 hours. After the drying, titania-polystyrene-coated powder D₃ was obtained. The titania-polystyrene-coated powder D₃ obtained had satisfactory dispersibility and was composed of independent particles. This powder D₃ had a spectral reflection curve having a peak wavelength of 544 nm and had a reflectance at the peak wavelength of 43%. It was green.

Fourth layer: polystyrene coating

[0071] To 600 g of distilled water was added 127 g of styrene monomer. While this mixture was heated to 70°C under stirring, sodium lauryl sulfate was added thereto to emulsify the monomer. With this emulsion was mixed 25 g of the titania-polystyrene-coated powder D₃. The resultant mixture was agitated at a high speed to sufficiently mix the ingredients. An aqueous ammonium persulfate solution was added thereto in an amount of 10% to initiate a polymerization reaction. The mixture was allowed to react for 4 hours under stirring. After completion of the reaction, the reaction mixture was diluted with 2 liters of distilled water, and the supernatant was discarded by decantation to collect the precipitate. This precipitate was dried on a filter paper to obtain polystyrene-titania-coated powder D₄. The polystyrene-titania-coated powder D₄ obtained had satisfactory dispersibility and was composed of independent particles.

Fifth layer: titania coating

[0072] To 10 g of the polystyrene-titania-coated powder D₄ was added 250 ml of ethanol to disperse the particles. The container was heated with an oil bath to keep the temperature of the liquid at 55°C. Thereto was added 4.5 g of titanium isopropoxide. This mixture was stirred. A solution prepared by mixing 30 ml of ethanol with 4.5 g of water was added dropwise to the above mixture over 60 minutes, and the resultant mixture was allowed to react for 2 hours. This reaction mixture was diluted and washed with a sufficient amount of ethanol and then dried with a vacuum dryer at 180°C for 8 hours. After the drying, titania-polystyrene-coated powder D was obtained. The titania-polystyrene-coated powder D obtained had satisfactory dispersibility and was composed of independent particles. This powder D had a spectral reflection curve having a peak wavelength of 552 nm and had a reflectance at the peak wavelength of 58%. It was green. Ultraviolet light having wavelengths of 300 nm and smaller was absorbed by the titania films, and the reflectance in this region was 1% or lower.

[0073] The refractive index and film thickness of each of the first to fifth layers are shown in Table 4.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Table 4

Coating Layers	Refractive Index	Film Thickness (nm)
First layer: titania film	2.3	59
Second layer: polystyrene film	1.5	92
Third layer: titania film	2.3	59
Fourth layer: polystyrene film	1.5	93
Fifth layer: titania film	2.3	60

EXAMPLE 5

Intended use: powder for cosmetic material

First layer: titania coating

[0074] To 10 g of an acrylic powder (average particle diameter, 1.5 μm ; specific gravity, 1.4) was added 250 ml of ethanol to disperse the particles. The container was heated with an oil bath to keep the temperature of the liquid at 55°C. Thereto was added 5.5 g of titanium isopropoxide. This mixture was stirred. A solution prepared by mixing 30 ml of ethanol with 5.5 g of water was added dropwise to the above mixture over 60 minutes, and the resultant mixture was allowed to react for 2 hours. This reaction mixture was diluted and washed with a sufficient amount of ethanol and then dried with a vacuum dryer at 180°C for 8 hours. After the drying, titania-coated powder E₁ was obtained. The titania-coated powder E₁ obtained had satisfactory dispersibility and was composed of independent particles.

Second layer: silver metal coating

[0075] Into a silver solution prepared beforehand was dispersed 20 g of the titania-coated powder E₁ under stirring. While the particles were kept dispersed by stirring, 600 ml of a reducing solution was added thereto. This mixture was stirred for 30 minutes. As a result, silver metal-titania-coated powder E₂ was obtained, which had satisfactory dispersibility. The above silver solution and reducing solution were prepared in the following manners. In preparing the silver solution, 8.75 g of silver nitrate was dissolved in 300 ml of distilled water. Since a precipitate of silver oxide generated, ammonia water (29%) was added until the precipitate changed into complex ions. Subsequently, a solution prepared beforehand by dissolving sodium hydroxide in 300 ml of distilled water was added. Since a precipitate of silver oxide generated again, ammonia water (29%) was added until the precipitate changed into complex ions. Thus, the silver solution was prepared. The reducing solution was prepared by dissolving 45 g of glucose in 1 liter of water, adding 4 g of tartaric acid and dissolving the same, boiling the resultant solution for 5 minutes, cooling the solution, and then adding 100 ml of ethanol.

Third layer: titania coating

[0076] Into 250 ml of ethanol was dispersed 10 g of the silver metal-titania-coated powder E₂. The container was heated with an oil bath to keep the temperature of the liquid at 55°C. Thereto was added 4.5 g of titanium isopropoxide. This mixture was stirred. A solution prepared by mixing 30 ml of ethanol with 5.5 g of water was added dropwise to the above mixture over 60 minutes, and the resultant mixture was allowed to react for 2 hours. This reaction mixture was diluted and washed with a sufficient amount of ethanol and then dried with a vacuum dryer at 180°C for 8 hours. After the drying, titania-silver metal-coated powder E was obtained. The titania-silver metal-coated powder E obtained had satisfactory dispersibility and was composed of independent particles. This powder had a spectral reflection curve having a bottom wavelength of 585 nm, from which the reflectance increased toward both sides. The powder E had a maximum reflectance of 45% and was purplish-red. In the infrared region, the reflectance increased throughout the range from 780 to 910 nm due to reflection by the silver film, and the maximum reflectance was 60%. In the ultraviolet region, however, ultraviolet light having wavelengths of 300 nm and smaller was absorbed by the silver film and the titania films, and the reflectance in this region was not higher than 5%.

[0077] The refractive index and film thickness of each of the first to third layers are shown in Table 5.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Table 5

Coating Layers	Refractive Index	Film Thickness (nm)
First layer: titania film	2.3	64
Second layer: silver metal film	0.1 + 3.5i	20
Third layer: titania film	2.3	64

EXAMPLE 6

Intended use: powder for electrorheological fluid

First layer: silver metal coating film

[0078] Into a silver solution prepared beforehand was dispersed, under stirring, 50 g of polyolefin particles (specific gravity, 2.2) having an average particle diameter of 5.6 μm . While the particles were kept dispersed by stirring, 600 ml of a reducing solution was added thereto. This mixture was stirred for 30 minutes. As a result, a silver metal-coated olefin particles F_1 were obtained, which had satisfactory dispersibility. The above silver solution and reducing solution were prepared in the following manners. In preparing the silver solution, 8.75 g of silver nitrate was dissolved in 300 ml of distilled water. Since a precipitate of silver oxide generated, ammonia water (concentration, 29%) was added until the precipitate changed into complex ions. Subsequently, a solution prepared beforehand by dissolving sodium hydroxide in 300 ml of distilled water was added. Since a precipitate of silver oxide generated again, ammonia water (29%) was added until the precipitate changed into complex ions. Thus, the silver solution was prepared. The reducing solution was prepared by dissolving 45 g of glucose in 1 liter of water, adding 4 g of tartaric acid and dissolving the same, boiling the resultant solution for 5 minutes, cooling the solution, and then adding 100 ml of ethanol.

Second layer: polystyrene coating film

[0079] To 600 g of distilled water was added 300 g of styrene monomer. While this mixture was heated to 70°C under stirring, sodium lauryl sulfate was added thereto to emulsify the monomer. With this emulsion was mixed 45 g of the silver metal-coated polyolefin powder F_1 whose surface had been lipophilized with methacrylic acid. The resultant mixture was agitated at a high speed to sufficiently mix the ingredients. An aqueous ammonium persulfate solution was added thereto in an amount of 10% to initiate a polymerization reaction. The mixture was allowed to react for 4 hours under stirring. After completion of the reaction, the reaction mixture was diluted with 2 liters of distilled water, and the supernatant was discarded by decantation to collect the precipitate. This precipitate was dried on a filter paper to obtain polystyrene-silver-coated polyethylene powder F_2 .

Third layer: titania coating film

[0080] A solution prepared by mixing 250 ml of ethanol with 6 g of titanium isopropoxide was added to 10 g of the polystyrene-silver-coated polyolefin powder F_2 obtained again through heat treatment. This mixture was sufficiently stirred to disperse the particles. The resultant solution was heated to and maintained at 55°C with an oil bath. A solution prepared by mixing 30 ml of ethanol with 8.0 g of water was added dropwise thereto over 60 minutes, and the resultant mixture was allowed to react for 3 hours and then subjected to vacuum drying and heat treatment to obtain titania-polystyrene-silver-coated olefin powder F. The titania-polystyrene-silver-coated olefin powder F obtained had satisfactory dispersibility and was composed of independent particles. It was a powder of a bright color and was responsive to an electric field. This powder had a spectral reflection curve having a peak wavelength of 534 nm and had a reflectance at the peak wavelength of 47%. It was bright-green.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

EXAMPLE 7

Intended use: powder for electrorheological fluid

- 5 (Powder employing BaTiO_3 film as high-refractive-index film (refractive index, about 2))

First layer: barium titanate film

- 10 [0081] Fifty grams of polystyrene particles (specific gravity, 1.06) having an average particle diameter of 5.6 μm were dispersed into 1,000 ml of ethanol together with 27.5 g of barium ethoxide and 26.0 g of titanium ethoxide. While the resultant solution was kept at 55°C together with the container under stirring, a solution prepared beforehand by mixing 26.8 g of ammonia water having a pH of 10 with 118 g of ethanol was added thereto dropwise over 1 hour. This mixture was then allowed to react for 6 hours.

- 15 [0082] After completion of the reaction, the reaction mixture was washed with a sufficient amount of ethanol with decantation, and the solid matter was taken out by filtration and then vacuum-dried at 180°C for 8 hours.

- [0083] In the barium titanate-coated polystyrene powder G_1 obtained, the barium titanate coating film had a thickness of 75 nm and a refractive index of about 2.

Second layer: silica film

- 20 [0084] To 50 g of the barium titanate-coated polystyrene powder G_1 was added 1,000 ml of ethanol to disperse the particles. Thereto were added 30 g of silicon ethoxide, 40 g of ammonia water (29%), and 40 g of water. This mixture was allowed to react for 6 hours under stirring. After completion of the reaction, the reaction mixture was washed with a sufficient amount of ethanol with decantation, and the solid matter was taken out by filtration and then vacuum-dried at 180°C for 8 hours.

- 25 [0085] The silica film of the silica-barium titanate-coated polystyrene powder G_2 obtained had a thickness of 98 nm and a refractive index of about 1.5.

Third layer: barium titanate film

- 30 [0086] Fifty grams of the silica-barium titanate-coated polystyrene powder G_2 was dispersed into 1,000 ml of ethanol together with 27.5 g of barium ethoxide and 26.0 g of titanium ethoxide. While the resultant solution was kept at 55°C together with the container under stirring, a solution prepared beforehand by mixing 26.8 g of ammonia water having a pH of 10 with 118 g of ethanol was added thereto dropwise over 1 hour. This mixture was then allowed to react for 6 hours.

- 35 [0087] After completion of the reaction, the reaction mixture was washed with a sufficient amount of ethanol with decantation, and the solid matter was taken out by filtration and then vacuum-dried at 180°C for 8 hours.

- [0088] The barium titanate coating film as the third layer of the barium titanate-coated polystyrene powder G obtained had a thickness of 77 nm and a refractive index of about 2.

- 40 [0089] The powder G obtained had a reflection peak of 41% with respect to light having a wavelength of 550 nm and had a green color. This three-layer-coated powder had a relative permittivity of 420.

EXAMPLE 8

- 45 Intended use: powder for electrorheological fluid

(Powder employing BaTiO_3 film as high-refractive-index film (refractive index, about 2))

First layer: barium titanate film

- 50 [0090] Fifty grams of Shirasu balloons (average particle diameter, 10.2 μm ; specific gravity, 1.2) were dispersed into 1,000 ml of ethanol together with 2.75 g of barium ethoxide and 2.6 g of titanium ethoxide. While the resultant solution was kept at 55°C together with the container under stirring, a solution prepared beforehand by mixing 2.7 g of ammonia water having a pH of 10 with 118 g of ethanol was added thereto dropwise over 1 hour. This mixture was then allowed to react for 6 hours.

- 55 [0091] After completion of the reaction, the reaction mixture was washed with a sufficient amount of ethanol with decantation, and the solid matter was taken out by filtration and then heated at 350°C for 8 hours.

- [0092] In the barium titanate-coated Shirasu balloon powder H_1 obtained, the barium titanate coating film had a thick-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ness of 75 nm and a refractive index of about 2.

Second layer: silica film

- 5 [0093] To 50 g of the barium titanate-coated Shirasu balloon powder H₁ was added 1,000 ml of ethanol to disperse the particles. Thereto were added 30 g of silicon ethoxide, 4 g of ammonia water (29%), and 4 g of water. This mixture was allowed to react for 6 hours under stirring. After completion of the reaction, the reaction mixture was washed with a sufficient amount of ethanol with decantation, and the solid matter was taken out by filtration and then heated at 350°C for 8 hours.
- 10 [0094] The silica film of the silica-barium titanate-coated polystyrene powder H₂ obtained had a thickness of 98 nm and a refractive index of about 1.5.

Third layer: barium titanate film

- 15 [0095] Fifty grams of the silica-barium titanate-coated Shirasu balloon powder H₂ was dispersed into 1,000 ml of ethanol together with 2.75 g of barium ethoxide and 2.6 g of titanium ethoxide. While the resultant solution was kept at 55°C together with the container under stirring, a solution prepared beforehand by mixing 26.8 g of ammonia water having a pH of 10 with 118 g of ethanol was added thereto dropwise over 1 hour. This mixture was then allowed to react for 6 hours.
- 20 [0096] After completion of the reaction, the reaction mixture was washed with a sufficient amount of ethanol with decantation, and the solid matter was taken out by filtration and then heated at 350°C for 8 hours.
- [0097] Thus, powder H₃ was obtained comprising the Shirasu balloon powder H₂ and a barium titanate film with which the balloons were coated.
- [0098] This powder H₃ was subjected twice to the same procedure for coating with barium titanate as the above. As a result, a silica-barium titanate-coated Shirasu balloon powder H was obtained in which the barium titanate film as the
- 25 third layer was composed of three layers.
- [0099] The barium titanate film as the third layer of the silica-barium titanate-coated Shirasu balloon powder H obtained had a thickness of 227 nm. The powder H obtained had a reflection peak of 40% with respect to light having a wavelength of 757 nm and had a green color. This three-layer-coated powder had a relative permittivity of 680.

INDUSTRIAL APPLICABILITY

- [0100] As described above, according to the present invention, a pigment powder retaining a stable color tone even in long-term storage can be provided which comprises a lightweight base particle and is capable of being colored without using a dye or pigment and with which not only a pigment for monochromatic color inks, e.g., blue, green, or yellow inks, can be obtained by dispersing the pigment powder into a fluid, but also a filler for plastics/papers can be designed.
- 35 [0101] A monochromatic colored powder, e.g., a blue, green, or yellow powder, can be designed for use as a material for mascaras and eyebrow pencils. Since this powder for use as a material for cosmetics contains no dye or pigment, it is free from the fading caused by the deficiency or denaturation of a dye or pigment and is capable of retaining a bright color over long. It is also possible to design a powder of a multilayer structure which not only serves to color but functions to absorb electromagnetic radiation having harmful wavelengths, such as ultraviolet and infrared rays, and thus prevent the radiation to reach the skin, and which is for use as a material for, e.g., UV-cutting (sunscreen) creams or foundations. Furthermore, the powder of this invention for use in electrorheological fluids is lightweight and has satisfactory dispersibility. This powder can be made to have a combination of various functions by forming a multilayered
- 40 coating film while selecting the material of each layer of the coating film. According to the combination of coating film layers, a powder having excellent electrorheological fluid properties is obtained. By regulating the refractive indexes of coating film layers, a colored powder is obtained. Since these powders each is composed of lightweight particles, they are highly suitable for use in ink-jet color ink printers, color displays, etc.
- [0102] Moreover, since the coating film of the powder of this invention for use in electrorheological fluids is a dense and continuous film, the powder has a high degree of properties and is free from the drawback that the coating film
- 45 peels off during use.

Claims

- 55 1. A multilayer-coated powder comprising a base particle having a specific gravity of 0.1 to 10.5 and having thereon plural coating layers which are different from each other in refractive index.
2. The multilayer-coated powder according to claim 1, wherein at least one of the coating layers is an inorganic metal

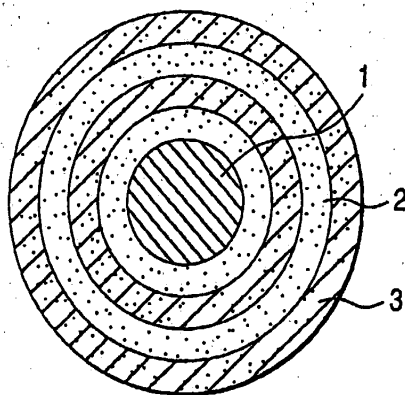
THIS PAGE BLANK (USPTO)

compound layer.

3. The multilayer-coated powder according to claim 2, wherein the inorganic metal compound layer is a metal oxide film layer.
4. The multilayer-coated powder according to claim 1, wherein at least one of the coating layers is a metal layer or an alloy layer.
5. The multilayer-coated powder according to claim 1, wherein at least one of the coating layers is an organic layer.
6. A pigment powder, comprising the multilayer-coated powder according to any one of claims 1 to 5.
7. A material for a cosmetic, comprising the multilayer-coated powder according to any one of claims 1 to 5.
8. A powder for an electrorheological fluid, comprising the multilayer-coated powder according to any one of claims 1 to 5.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

FIG. 1



THIS PAGE BLANK (USPTO)

FIG. 2

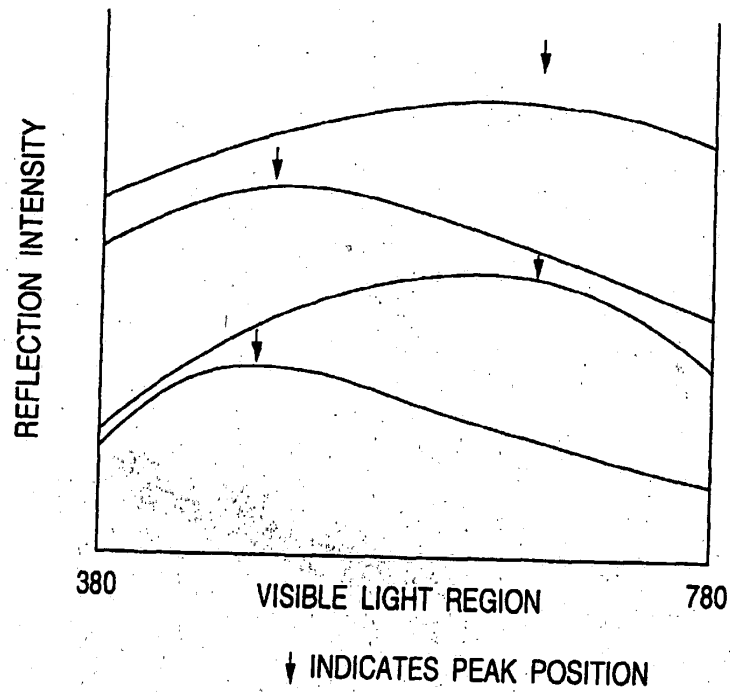
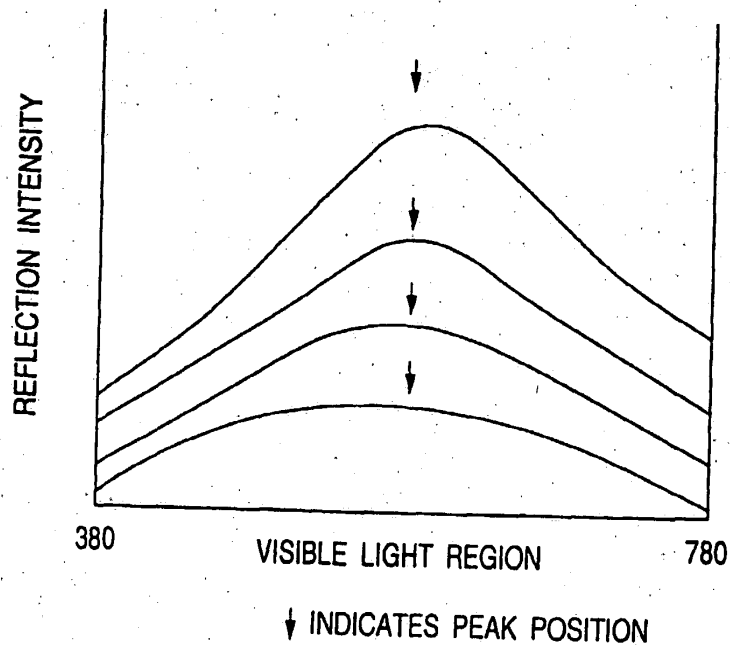


FIG. 3



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁶ C09C3/00, C08K9/00, C09D11/00, A61K7/02, C09K3/00,
C10M125/04, C10M171/06 // C10N20:06, C10N40:14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁶ C09C3/00, C08K9/00, C09D11/00, A61K7/02, C09K3/00,
C10M125/04, C10M171/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1996 Jitsuyo Shinan Keisai
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997 Koho 1996 - 1997
 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 60-169412, A (Shiseido Co., Ltd.), September 2, 1985 (02. 09. 85), Claim; page 1, upper left column, lines 4 to 17 & DE, 3433657, A1 & US, 4623396, A	1-3, 6, 7
X	JP, 2-16044, A (Flex Products, Inc.), January 19, 1990 (19. 01. 90), Claim & US, 4838648, A & EP, 341002, A1 & CA, 1319052, A & DE, 68923036, E & ES, 2072901, T3	1-3, 6, 7
X	JP, 3-120351, A (Seikosha Co., Ltd.), May 22, 1991 (22. 05. 91), Claim; page 3, upper right column, line 2 to lower left column, line 2 (Family: none)	1-3, 6, 7
X	JP, 4-168163, A (Aisin Chemical Co., Ltd., Toyota Motor Corp.), June 16, 1992 (16. 06. 92), Claim; page 2, upper right column, line 18 to lower left column, line 6 (Family: none)	1-4, 6, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

August 15, 1997 (15. 08. 97)

Date of mailing of the international search report

August 26, 1997 (26. 08. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01939

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P	JP, 8-302237, A (BASF AG.), November 19, 1996 (19. 11. 96) Claim & EP, 741170, A1 & DE, 19516181, A1	1-4, 6, 7
X	JP, 44-3083, B (Zaidan Hojin Oyo Kagaku Kenkyusho), February 8, 1969 (08. 02. 69), Claim; page 2, right column, line 22 to page 3, left column, line 3 (Family: none)	1-3, 5-7
X	JP, 58-177911, A (Shiseido Co., Ltd.), October 18, 1983 (18. 10. 83), Claim; page 2, lower left column, line 19 to page 3, upper left column, line 13 (Family: none)	1, 5-7
X	JP, 1-158077, A (Shiseido Co., Ltd.), June 21, 1989 (21. 06. 89), Claim (Family: none)	1-3, 5-7
X	JP, 3-93898, A (Mitsubishi Chemical Corp.), April 18, 1991 (18. 04. 91), Claim; page 2, upper right column, line 3 to lower left column, line 3 (Family: none)	1 - 8
A	JP, 64-6093, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), January 10, 1989 (10. 01. 89), Claim; page 3, upper left column, line 20 to lower left column, line 19 & US, 5607617, A	1 - 8
A	JP, 2-29472, A (Ricoh Co., Ltd.), January 31, 1990 (31. 01. 90), Claim (Family: none)	1 - 8

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Replaced 2PRTS
by Article
34 Amdt

09/202216

300 Rec'd PCT/PTO 10 DEC 1998

DESCRIPTION

MULTILAYER-COATED POWDER

TECHNICAL FIELD

The present invention relates to a multilayer-coated powder and a pigment, material for a cosmetic, and powder for use in an electrorheological fluid each comprising the multilayer-coated powder. More particularly, this invention relates to a pigment powder for use in a color ink and as a filler for plastics/papers; a material for color cosmetics which comprises a lightweight powder; and a powder for use in an electrorheological fluid having excellent voltage responsiveness which can rapidly and reversibly change its apparent viscosity by the action of applied voltage (on/off, voltage change), can change into even a gel state showing no flowability, and is thought to be used in applications, such as clutches, valves, dampers, brakes, shock absorbers, and ctuators. The present invention furthermore relates to a powder whose electrorheological properties are utilized and which is usable as marker particles for examining the flowing state of a fluid based on the properties of the powder,

0122

1970-1971 1972-1973

THIS PAGE BLANK (USPTO)

e.g., as a tracer for determining a flowing state by the laser Doppler method.

BACKGROUND ART

The present inventors previously invented a powder comprising a base particle of a metal or metal compound and having thereon a metal oxide film which has an even thickness from 0.01 to 20 μm and in which the metal contained therein is different from the metal constituting the base particle in order to provide a powder which combines properties inherent only in the metal particle or metal compound particle with other properties so as to have a combination of functions (Unexamined Published Japanese Patent Application No. 6-228604). The present inventors further improved the above powder and invented a powder comprising a base particle having not a single layer of a metal oxide but plural layers of a metal oxide film and a metal film alternatively (Unexamined Published Japanese Patent Application No. 7-90310).

For producing these powders, it is necessary to form plural metal oxide films each having an even thickness over a base particle. Since it is difficult to deposit a metal oxide or a metal compound as a precursor therefrom an aqueous metal salt solution, the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

present inventors developed a method which comprises dispersing the base particle into a metal alkoxide solution and hydrolyzing the metal alkoxide to thereby form a metal oxide film on the base particle. Due to this method, it has become possible to form a thin metal oxide film which is even in thickness and, in particular, the formation of a multilayered metal oxide film has become possible.

Attempts were made to use these multilayer-coated powders as powders combining properties inherent only in given a base particle with other properties so as to have a combination of functions, mainly in applications, such as pigments, materials for cosmetics, and powders for use in electrorheological fluids.

In connection with the powders for use in electrorheological fluids (ERF), it is noted that an electrorheological fluid, which is called also an electroviscous fluid or electroresponsive fluid, is a functional fluid which usually is in a liquid state showing flowability but which, upon application of a high voltage, undergoes a considerable viscosity increase and can finally change into a gel state showing no flowability.

Proposed so far as such fluids are a certain kind of polymer solution and suspensions of various particles.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

However, the former fluid does not sufficiently perform functions of an electrorheological fluid because the viscosity increase thereof with increasing applied voltage is small. Investigations have hence been made mainly on the latter fluids of the particle dispersion type. This is because ERFs of the particle dispersion type show a relatively satisfactory viscosity increase with increasing applied voltage (Winslow effect) as compared with the polymer solution type.

Incidentally, the particulate materials which have been known as particles to be dispersed into oily media to prepare electrorheological fluids include inorganic and organic substances, such as silica, ion-exchange resins, barium titanate, hydrous phenolic resins, crystalline zeolites, cellulose, starch, and soybean casein (Examined Japanese Patent Publication No. 45-10048, Unexamined Published Japanese Patent Application No. 48-17806, Examined Japanese Patent Publication No. 58-32197, Unexamined Published Japanese Patent Applications Nos. 58-179259, 63-185812, and 4-89893, etc.)

Furthermore, since inorganic substances have a high ERF effect and polymer particles have satisfactory dispersibility, it has been proposed to deposit fine particles of an inorganic substance on the surface of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

polymer particles to form an inorganic/organic composite two-layer structure to thereby give a powder for use in an electrorheological fluid (Gekkan Tribology, Aug. 1994 issue, p.24).

However, for use in inks, the powders comprising a metal or metal compound as a base have a problem that the powder particles are apt to precipitate in the liquid before use because of their large specific gravity and are difficult to disperse evenly. For use as a powder for inks, a filler for plastics, and the like, the powders should be colored. However, since use of a mechanochemical method results in pulverization of the pigment itself and, hence, in a reduced pigment particle diameter and a lighter color, it is necessary to use a dye or the like to color the powders. There also is a problem that when the powders are used as a filler for plastics and subjected to kneading so as to be dispersed into a resin, then powder particles separate from the shells formed by a mechanochemical method and this may result in a color change.

With respect to materials for cosmetics, in particular, materials for emulsion-form cosmetics, there is a problem that the powders are difficult to use. In the case of a powder obtained by depositing particles of titanium oxide or the like on the particle surfaces of,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

for example, a resin powder, there is a problem that powder particles separate from the surface coating shells during use to cause a color change.

Furthermore, the inorganic/organic composite type powder for ERFs, among the prior art techniques described above, has the following problem because of its characteristic structure, which comprises polymer particles (cores) having satisfactory dispersibility and fine particles of an inorganic substance deposited on the surface of each polymer particle. Namely, in a powder obtained by depositing fine particles of titanium oxide or the like on the surface of each resin powder particle, there are cases where powder particles covering the resin powder particles separate from the resin particles during operation.

In order that particles for use in electrorheological fluids be used as a powder for color printer inks, color displays, or the like, the particles should be colored. However, none of the conventional electrorheological fluids has not been colored. If a colored electrorheological fluid is obtained, it can be used in printers, such as Hertz type printers (see C.H. Hertz et al., Agui Takeshi et al., "Real Color Hard Copy", Sangyo Tosho K.K., published on Oct. 8, 1993, p.56).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Consequently, an object of the present invention is to eliminate these problems and provide: a pigment powder of a stable color tone which comprises a lightweight base particle and is capable of being colored without using a dye or pigment and with which not only a pigment for monochromatic color inks, e.g., blue, green, or yellow inks, can be obtained by dispersing the pigment powder into a fluid, but also a filler for plastics/papers can be designed; a material for color cosmetics which is a powder with which monochromatic colored powders, such as mascaras or eyebrow pencils, can be designed and which is capable of absorbing ultraviolet and infrared rays harmful to the skin; and a lightweight powder which, when dispersed into a fluid, can give a material for an electrorheological fluid, in particular, a colored powder capable of giving a material for a colored fluid.

DISCLOSURE OF THE INVENTION

The present inventors made intensive studies. As a result, they have found that a powder colored in a stable tone, such as blue, green, or yellow, can be obtained without a dye or a pigment by forming a thin film comprising plural layers differing in refractive index on the surface of a powder to regulate the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

multilayered film with respect to reflected-light interference waveform. The present invention has thus been completed.

Specifically, the present invention can be achieved by the following means:

- (1) A multilayer-coated powder comprising a base particle having a specific gravity of 0.1 to 10.5 and having thereon plural coating layers which are different from each other in refractive index;
- (2) The multilayer-coated powder according to the above (1), wherein at least one of the coating layers is an inorganic metal compound layer;
- (3) The multilayer-coated powder according to the above (2), wherein the inorganic metal compound layer is a metal oxide film layer;
- (4) The multilayer-coated powder according to the above (1), wherein at least one of the coating layers is a metal layer or an alloy layer;
- (5) The multilayer-coated powder according to the above (1), wherein at least one of the coating layers is an organic layer;
- (6) A pigment powder, comprising the multilayer-coated powder according to any one of the above (1) to (5);

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(7) A material for a cosmetic, comprising the multilayer-coated powder according to any one of the above (1) to (5); and

(8) A powder for an electrorheological fluid, comprising the multilayer-coated powder according to any one of the above (1) to (5).

In the present invention, the base particle having a specific gravity from 0.1 to 10.5, which constitutes the base of the multilayer-coated powder, is not particularly limited and may be made of either an organic or an inorganic substance. The specific gravity of this base is preferably from 0.1 to 5.5, more preferably from 0.1 to 2.8, from the standpoints of flowability and suspensibility. If the base has a specific gravity below 0.1, the buoyancy of the base is so large that the film should be made to comprise a larger number of layers or to be exceedingly thick, which is uneconomical. On the other hand, if the base has a specific gravity exceeding 10.5, a thick film for suspending the base is necessary, which also is uneconomical. In addition, in the case of cosmetics and the like, such a powder having too large a particle diameter is unsuitable because it gives a sandy feeling.

For use in a pigment powder or a powder as a material for cosmetics, the base is preferably an

THIS PAGE BLANK (USPTO)

bentonite, micas, such as synthetic micas and common mica, kaolin, and the like.

In the multilayer-coated powder of the present invention, the plural coating layers formed on each base particle having a specific gravity from 0.1 to 10.5 should be different from each other in refractive index. The materials constituting these coating layers are desirably selected suitably from inorganic metal compounds, metals, alloys, and organic substances.

These coating layers each is formed as a dense and continuous film, whereby they can have excellent properties.

Typical examples of the inorganic metal compounds which may constitute the coating layers include metal oxides. Specific examples thereof include the oxides of iron, nickel, chromium, titanium, aluminum, silicon, calcium, magnesium, and barium and composite oxides of these metals, such as barium titanate and lead titanate. Examples of the metal compounds other than metal oxides include metal fluorides, such as magnesium fluoride and calcium fluoride; metal nitrides, such as iron nitride; metal sulfides, such as zinc sulfide and cadmium sulfide; metal carbonates, such as calcium carbonate; metal phosphates, such as calcium phosphate; and metal

THIS PAGE BLANK (USPTO)

generally in the range from 0.01 μm to several millimeters. If the powder is to be used for coloring as a coloring material based on visible light interference, the particle diameter thereof is preferably regulated to 0.06 to 1,000 μm .

If the multilayer-coated powder is used in an electrorheological fluid, the liquid medium is not particularly limited as long as it is an insulating medium and is a high-boiling substance which is liquid under use conditions and has electrical insulating properties. Examples of commonly used liquid media include petroleum lubricants, transformer oils, silicone oils, dibutyl sebacate, chlorinated paraffins, brominated alkyls, alkyl esters of aromatic polycarboxylic acids, halophenyl alkyl ethers, and fluorochemical oils.

The amount of the powder added to the insulating medium is from 10 to 50% by volume. If the addition amount thereof is smaller than 10% by volume, the resultant mixture shows too small a viscosity change with changing applied voltage and has insufficient electrorheological fluid properties. Amounts thereof exceeding 50% by volume are undesirable in that the resultant mixture has too high a viscosity in the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ordinary state where no voltage is applied, and shows a thixotropic behavior.

The unit coating layers constituting the plural coating layers are preferably ones whose thicknesses have been determined so that these layers have interference reflection peaks or interference transmission bottoms at the same specific wavelength. More preferably, the thickness of each unit of the coating layer is determined by fixing a fundamental film thickness thereof which satisfies the following equation (1):

$$N \times d = m \times \lambda / 4 \quad (1)$$

(wherein N represents a complex refractive index, d represents the fundamental film thickness, m represents an integer (natural number), and λ represents the wavelength at which the interference reflection peak or interference transmission peak appears, and N is defined by the following equation (2):

$$N = n + ik \quad (2)$$

(wherein n represents the refractive index of each unit coating layer, i represents complex number, and k represents extinction coefficient)), and correcting the actual thickness of the each unit of the coating layers based on the function of the phase shift caused by the extinction coefficient k of refractive index, the phase

THIS PAGE BLANK (USPTO)

If the powder of the present invention for use in an electrorheological fluid is produced by forming a multilayered film by an above-described method in such a manner that thin metal films are formed alternately, for example, on a base particle having a small specific gravity, the coated particles obtained are thought to have enhanced polarization like multilayer capacitors. Thus, particles having a small specific gravity and large polarization are obtained.

Furthermore, since a ferroelectric can be used as an interference film for coloring, a powder having a small specific gravity and a high relative permittivity can be obtained by forming a multilayered film comprising a ferroelectric. In particular, when films of barium titanate (refractive index, 1.8-2.3) or PZT (refractive index, 1.7-2.0) are formed as high-refractive-index films to a color base particle based on visible light multiple interference with low-refractive-index films, then the coated particles are suitable for use as a powder for electrorheological color fluids.

If the particles of the powder obtained are spherical, the particles orient instantaneously in an electric field without rotating. If the powder particles have shape anisotropy, the major axes orient parallel to the direction of the electric field.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

In the above-described powder of the present invention, the multilayered coating has been united as a film with the surface of each particle. When the coating is an electrical conductor, it is susceptible to polarization to have positive and negative poles according to the direction of an electric field. If the core for this coating is an insulator, the coated particle is symmetrically polarized exactly like a capacitor.

The powder of the present invention for use in an electrorheological fluid (ERF) is highly useful. When this powder is used to form an electrorheological fluid, the fluid can rapidly and reversibly change its apparent viscosity by the action of applied voltage (on/off, voltage change) and can change into even a gel state showing no flowability. Namely, an electrorheological fluid having excellent voltage responsiveness can be formed which is thought to be used in applications such as clutches, valves, dampers, brakes, shock absorbers, and actuators. Furthermore, the powder of this invention is usable as marker particles for examining the flowing state of a fluid, e.g., as a tracer for determining a flowing state by the laser Doppler method.

The present invention will be explained below in more detail by reference to the drawings. Fig. 1 is a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

coating films are regulated so that the reflection waveform peaks thereof are in exactly the same position as shown in Fig. 3, a monochromatic colored powder, e.g., a blue, green, or yellow powder, can be obtained without using a dye or pigment.

However, in the case of an actual powder, a design should be made while taking account of the particle diameter and shape of the powder, the phase shift occurring at interfaces between film materials and the base particle material, the peak shift attributable to the wavelength dependence of refractive index, etc. For example, if the base particle has a plane parallel plate shape, the Fresnel interference caused by parallel films formed on a plane surface of the particle is designed under the conditions including the above equation (1) in which n has been replaced with N defined by the following equation (2). In particular, if a metal film is contained, extinction coefficient κ is included in the refractive index N of the metal defined by equation (2) even though the particle shape is a plane parallel plate shape. In the case of transparent oxides (dielectrics), κ is exceedingly small and negligible.

$$N = n + i\kappa \quad (2)$$

(i represents a complex number)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Table 5

Coating Layers	Refractive Index	Film Thickness (nm)
First layer: titania film	2.3	64
Second layer: silver metal film	$0.1 + 3.5i$	20
Third layer: titania film	2.3	64

EXAMPLE 6

Intended use: powder for electrorheological fluid

First layer: silver metal coating film

Into a silver solution prepared beforehand was dispersed, under stirring, 50 g of polyolefin particles (specific gravity, 2.2) having an average particle diameter of 5.6 μm . While the particles were kept dispersed by stirring, 600 ml of a reducing solution was added thereto. This mixture was stirred for 30 minutes. As a result, a silver metal-coated olefin particles F_1 were obtained, which had satisfactory dispersibility. The above silver solution and reducing solution were prepared in the following manners. In preparing the silver solution, 8.75 g of silver nitrate was dissolved in 300 ml of distilled water. Since a precipitate of silver oxide generated, ammonia water (concentration, 29%) was added until the precipitate changed into complex ions. Subsequently, a solution prepared

THIS PAGE BLANK (USPTO)

beforehand by dissolving sodium hydroxide in 300 ml of distilled water was added. Since a precipitate of silver oxide generated again, ammonia water (29%) was added until the precipitate changed into complex ions. Thus, the silver solution was prepared. The reducing solution was prepared by dissolving 45 g of glucose in 1 liter of water, adding 4 g of tartaric acid and dissolving the same, boiling the resultant solution for 5 minutes, cooling the solution, and then adding 100 ml of ethanol.

Second layer: polystyrene coating film

To 600 g of distilled water was added 300 g of styrene monomer. While this mixture was heated to 70°C under stirring, sodium lauryl sulfate was added thereto to emulsify the monomer. With this emulsion was mixed 45 g of the silver metal-coated polyolefin powder F₁ whose surface had been lipophilized with methacrylic acid. The resultant mixture was agitated at a high speed to sufficiently mix the ingredients. An aqueous ammonium persulfate solution was added thereto in an amount of 10% to initiate a polymerization reaction. The mixture was allowed to react for 4 hours under stirring. After completion of the reaction, the reaction mixture was diluted with 2 liters of distilled

THIS PAGE BLANK (USPTO)

water, and the supernatant was discarded by decantation to collect the precipitate. This precipitate was dried on a filter paper to obtain polystyrene-silver-coated polyethylene powder F₂.

Third layer: titania coating film

A solution prepared by mixing 250 ml of ethanol with 6 g of titanium isopropoxide was added to 10 g of the polystyrene-silver-coated polyolefin powder F₂ obtained again through heat treatment. This mixture was sufficiently stirred to disperse the particles. The resultant solution was heated to and maintained at 55°C with an oil bath. A solution prepared by mixing 30 ml of ethanol with 8.0 g of water was added dropwise thereto over 60 minutes, and the resultant mixture was allowed to react for 3 hours and then subjected to vacuum drying and heat treatment to obtain titania-polystyrene-silver-coated olefin powder F. The titania-polystyrene-silver-coated olefin powder F obtained had satisfactory dispersibility and was composed of independent particles. It was a powder of a bright color and was responsive to an electric field. This powder had a spectral reflection curve having a peak wavelength of 534 nm and had a reflectance at the peak wavelength of 47%. It was bright-green.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

EXAMPLE 7

Intended use: powder for electrorheological fluid

(Powder employing BaTiO_3 film as high-refractive-index film (refractive index, about 2))

First layer: barium titanate film

Fifty grams of polystyrene particles (specific gravity, 1.06) having an average particle diameter of $5.6 \mu\text{m}$ were dispersed into 1,000 ml of ethanol together with 27.5 g of barium ethoxide and 26.0 g of titanium ethoxide. While the resultant solution was kept at 55°C together with the container under stirring, a solution prepared beforehand by mixing 26.8 g of ammonia water having a pH of 10 with 118 g of ethanol was added thereto dropwise over 1 hour. This mixture was then allowed to react for 6 hours.

After completion of the reaction, the reaction mixture was washed with a sufficient amount of ethanol with decantation, and the solid matter was taken out by filtration and then vacuum-dried at 180°C for 8 hours.

In the barium titanate-coated polystyrene powder G_1 obtained, the barium titanate coating film had a thickness of 75 nm and a refractive index of about 2.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Second layer: silica film

To 50 g of the barium titanate-coated polystyrene powder G_1 was added 1,000 ml of ethanol to disperse the particles. Thereto were added 30 g of silicon ethoxide, 40 g of ammonia water (29%), and 40 g of water. This mixture was allowed to react for 6 hours under stirring. After completion of the reaction, the reaction mixture was washed with a sufficient amount of ethanol with decantation, and the solid matter was taken out by filtration and then vacuum-dried at 180°C for 8 hours.

The silica film of the silica-barium titanate-coated polystyrene powder G_2 obtained had a thickness of 98 nm and a refractive index of about 1.5.

Third layer: barium titanate film

Fifty grams of the silica-barium titanate-coated polystyrene powder G_2 was dispersed into 1,000 ml of ethanol together with 27.5 g of barium ethoxide and 26.0 g of titanium ethoxide. While the resultant solution was kept at 55°C together with the container under stirring, a solution prepared beforehand by mixing 26.8 g of ammonia water having a pH of 10 with 118 g of ethanol was added thereto dropwise over 1 hour. This mixture was then allowed to react for 6 hours.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

After completion of the reaction, the reaction mixture was washed with a sufficient amount of ethanol with decantation, and the solid matter was taken out by filtration and then vacuum-dried at 180°C for 8 hours.

The barium titanate coating film as the third layer of the barium titanate-coated polystyrene powder G obtained had a thickness of 77 nm and a refractive index of about 2.

The powder G obtained had a reflection peak of 41% with respect to light having a wavelength of 550 nm and had a green color. This three-layer-coated powder had a relative permittivity of 420.

EXAMPLE 8

Intended use: powder for electrorheological fluid

(Powder employing BaTiO_3 film as high-refractive-index film (refractive index, about 2))

First layer: barium titanate film

Fifty grams of Shirasu balloons (average particle diameter, 10.2 μm ; specific gravity, 1.2) were dispersed into 1,000 ml of ethanol together with 2.75 g of barium ethoxide and 2.6 g of titanium ethoxide. While the resultant solution was kept at 55°C together with the container under stirring, a solution prepared beforehand by mixing 2.7 g of ammonia water having a pH of 10 with

THIS PAGE BLANK (USPTO)

118 g of ethanol was added thereto dropwise over 1 hour. This mixture was then allowed to react for 6 hours.

After completion of the reaction, the reaction mixture was washed with a sufficient amount of ethanol with decantation, and the solid matter was taken out by filtration and then heated at 350°C for 8 hours.

In the barium titanate-coated Shirasu balloon powder H₁ obtained, the barium titanate coating film had a thickness of 75 nm and a refractive index of about 2.

Second layer: silica film

To 50 g of the barium titanate-coated Shirasu balloon powder H₁ was added 1,000 ml of ethanol to disperse the particles. Thereto were added 30 g of silicon ethoxide, 4 g of ammonia water (29%), and 4 g of water. This mixture was allowed to react for 6 hours under stirring. After completion of the reaction, the reaction mixture was washed with a sufficient amount of ethanol with decantation, and the solid matter was taken out by filtration and then heated at 350°C for 8 hours.

The silica film of the silica-barium titanate-coated polystyrene powder H₂ obtained had a thickness of 98 nm and a refractive index of about 1.5.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Third layer: barium titanate film

Fifty grams of the silica-barium titanate-coated Shirasu balloon powder H₂ was dispersed into 1,000 ml of ethanol together with 2.75 g of barium ethoxide and 2.6 g of titanium ethoxide. While the resultant solution was kept at 55°C together with the container under stirring, a solution prepared beforehand by mixing 26.8 g of ammonia water having a pH of 10 with 118 g of ethanol was added thereto dropwise over 1 hour. This mixture was then allowed to react for 6 hours.

After completion of the reaction, the reaction mixture was washed with a sufficient amount of ethanol with decantation, and the solid matter was taken out by filtration and then heated at 350°C for 8 hours.

Thus, powder H₃ was obtained comprising the Shirasu balloon powder H₂ and a barium titanate film with which the balloons were coated.

This powder H₃ was subjected twice to the same procedure for coating with barium titanate as the above. As a result, a silica-barium titanate-coated Shirasu balloon powder H was obtained in which the barium titanate film as the third layer was composed of three layers.

The barium titanate film as the third layer of the silica-barium titanate-coated Shirasu balloon powder

THIS PAGE BLANK (USPTO)

H obtained had a thickness of 227 nm. The powder H obtained had a reflection peak of 40% with respect to light having a wavelength of 757 nm and had a green color. This three-layer-coated powder had a relative permittivity of 680.

INDUSTRIAL APPLICABILITY

As described above, according to the present invention, a pigment powder retaining a stable color tone even in long-term storage can be provided which comprises a lightweight base particle and is capable of being colored without using a dye or pigment and with which not only a pigment for monochromatic color inks, e.g., blue, green, or yellow inks, can be obtained by dispersing the pigment powder into a fluid, but also a filler for plastics/papers can be designed.

A monochromatic colored powder, e.g., a blue, green, or yellow powder, can be designed for use as a material for mascaras and eyebrow pencils. Since this powder for use as a material for cosmetics contains no dye or pigment, it is free from the fading caused by the deficiency or denaturation of a dye or pigment and is capable of retaining a bright color over long. It is also possible to design a powder of a multilayer structure which not only serves to color but functions

THIS PAGE BLANK (USPTO)

to absorb electromagnetic radiation having harmful wavelengths, such as ultraviolet and infrared rays, and thus prevent the radiation to reach the skin, and which is for use as a material for, e.g., UV-cutting (sunscreen) creams or foundations. Furthermore, the powder of this invention for use in electrorheological fluids is lightweight and has satisfactory dispersibility. This powder can be made to have a combination of various functions by forming a multilayered coating film while selecting the material of each layer of the coating film. According to the combination of coating film layers, a powder having excellent electrorheological fluid properties is obtained. By regulating the refractive indexes of coating film layers, a colored powder is obtained. Since these powders each is composed of lightweight particles, they are highly suitable for use in ink-jet color ink printers, color displays, etc.

Moreover, since the coating film of the powder of this invention for use in electrorheological fluids is a dense and continuous film, the powder has a high degree of properties and is free from the drawback that the coating film peels off during use.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

CLAIMS

1. A multilayer-coated powder comprising a base particle having a specific gravity of 0.1 to 10.5 and having thereon plural coating layers which are different from each other in refractive index.
2. The multilayer-coated powder according to claim 1, wherein at least one of the coating layers is an inorganic metal compound layer.
3. The multilayer-coated powder according to claim 2, wherein the inorganic metal compound layer is a metal oxide film layer.
4. The multilayer-coated powder according to claim 1, wherein at least one of the coating layers is a metal layer or an alloy layer.
5. The multilayer-coated powder according to claim 1, wherein at least one of the coating layers is an organic layer.
6. A pigment powder, comprising the multilayer-coated powder according to any one of claims 1 to 5.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

7. A material for a cosmetic, comprising the multilayer-coated powder according to any one of claims 1 to 5.

8. A powder for an electrorheological fluid, comprising the multilayer-coated powder according to any one of claims 1 to 5.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

RECEIVED

AUG. 19. 1998

EIKOH PATENTOFFICE

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)

〔PCT36条及びPCT規則70〕

出願人又は代理人 の書類記号 P-26667	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P97/01939	国際出願日 (日.月.年) 06.06.97	優先日 (日.月.年) 10.06.96
国際特許分類 (IPC) Int.Cl ⁸ C09C3/00, C08K9/00, A61K7/02, C09K3/00, C10M125/04, C10M171/06//C10N20:06, C10N40:14		
出願人 (氏名又は名称) 日鉄鉱業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>4</u> ページからなる。 <input checked="" type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で <u>16</u> ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 13.11.97	国際予備審査報告を作成した日 12.08.98	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 林 美穂 電話番号 03-3581-1101 内線 3458	4 J 9166

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (1994年1月)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とする)

☐ 出願時の国際出願書類

<input checked="" type="checkbox"/>	明細書	第	8, 12-19	ページ、	出願時のもの
	明細書	第		ページ、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
	明細書	第	1-4, 4/1, 5-7, 9-11, 11/1	ページ、	06.02.98 付の書簡と共に提出されたもの
	明細書	第	20, 24	ページ、	06.02.98 付の書簡と共に提出されたもの
<input checked="" type="checkbox"/>	請求の範囲	第	1-7	項、	出願時に提出されたもの
	請求の範囲	第		項、	PCT19条の規定に基づき補正されたもの
	請求の範囲	第		項、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
	請求の範囲	第	9-12	項、	06.02.98 付の書簡と共に提出されたもの
	請求の範囲	第		項、	付の書簡と共に提出されたもの
<input checked="" type="checkbox"/>	図面	第	1-3	ページ/図、	出願時に提出されたもの
	図面	第		ページ/図、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
	図面	第		ページ/図、	
	図面	第		ページ/図、	付の書簡と共に提出されたもの

2. 補正により、下記の書類が削除された。

<input type="checkbox"/>	明細書	第	21-23, 25	ページ	4
<input type="checkbox"/>	請求の範囲	第	8	項	
<input type="checkbox"/>	図面	第		ページ/図	

3. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

4. 追加の意見(必要ならば)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲	12	有
請求の範囲	1-7, 9-11	無

進歩性(IS)

請求の範囲		有
請求の範囲	1-7, 9-12	無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲	1-7, 9-12	有
請求の範囲		無

2. 文献及び説明

請求の範囲1は、国際調査報告に引用された文献1(JP, 60-169412, A(株式会社資生堂) 2.9月.1985(02.09.85), 特許請求の範囲, 第2頁左上欄第4-17行)、文献2(JP, 2-16044, A(フレックスプロダクツ インコーポレイテッド) 19.1月.1990(19.01.90), 特許請求の範囲)、文献3 JP, 3-120351, A(株式会社精工社) 22.5月.1991(22.05.91), 特許請求の範囲, 第3頁右上欄第2行-第3頁左下欄第2行)、文献4(JP, 4-168163, A(アイシン化工株式会社、トヨタ自動車株式会社) 16.6月.1992(16.06.92)、特許請求の範囲、第2頁右上欄第18行-第2頁左下欄第6行)、文献6(JP, 44-3083, B(財団法人応用光学研究所) 8.2月.1969(08.02.69), 特許請求の範囲、第2頁右欄第22行-第3頁左欄第3行)、文献7(JP, 58-177911, A(株式会社資生堂) 18.10月.1983(18.10.83), 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第19行-第3頁左上欄第13行)、文献8(JP, 1-158077, A(株式会社資生堂) 21.6月.1989(21.06.89), 特許請求の範囲)、文献9(JP, 3-93898, A(三菱化成株式会社) 18.4月.1991(18.04.91), 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第3行-第2頁左下欄第3行)、並びに新たに引用された文献10(JP, 5-230394, A(花王株式会社), 7.9月.1993(07.09.93), 特許請求の範囲, 実施例1(ファミリーなし))及び文献11(JP, 7-113053, A(堺化学工業株式会社), 2.5月.1995(02.05.95), 特許請求の範囲, 実施例1(ファミリーなし))に記載されているので、新規性を有しない。

請求の範囲2-3は、国際調査報告で引用された文献1-4, 6, 8-9及び新たに引用された文献10, 11に記載されているので、新規性を有しない。

請求の範囲4は、国際調査報告で引用された文献4, 9に記載されているので、新規性を有しない。

請求の範囲5は、国際調査報告で引用された文献6-9に記載されているので、新規性を有しない。

請求の範囲6及び7は、国際調査報告で引用された文献1-4, 6-8及び新たに引用された文献10に記載されているので、新規性を有しない。

請求の範囲9及び10は、新たに引用された文献10により、新規性を有しない。

請求の範囲11は、新たに引用された文献11により、新規性を有しない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

補充欄（いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること）

第 V 欄の続き

請求の範囲 12 は、国際調査報告に引用した文献 1-9 及び新たに引用された文献 10、11 により、進歩性を有しない。被覆層の膜厚を設定することは、当業者にとって容易である。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

明細書

多層膜被覆粉体

技術分野

本発明は多層膜被覆粉体ならびにそれを用いた顔料および化粧品原料に関するものであり、詳しくは、カラーインキ用およびプラスチック・紙用フィラーとして用いられる顔料粉体、軽い粉体のカラー化粧品原料に用いられる粉体に関するものである。

背景技術

本発明者らは先に、金属粒子又は金属化合物粒子だけが備える性質のほかに別の性質を合わせ持ち、複合した機能を有する粉体を提供するために、金属又は金属化合物の基体粒子の表面に、均一な $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚みの、前記基体粒子を構成する金属とは異種の金属を成分とする金属酸化物膜を有する粉体を発明した（特開平6-228604号公報）。また、本発明者らは前記の粉体をさらに改良し、金属酸化物膜単独ではなく、金属酸化物膜と金属膜とを交互に複数層有するようにした粉体も発明した（特開平7-90310号公報）。

これらの粉体を製造するには、基体粒子の上に均一な厚さの金属酸化物膜を複数層設けることが必要であって、そのためには金属塩水溶液から金属酸化物又はその前駆体である金属化合物を沈殿させることが難しいので、本発明者らは、金

THIS PAGE BLANK (USPTO)

属アルコキシド溶液中に前記の基体粒子を分散し、該金属アルコキシドを加水分解することにより、前記基体粒子上に金属酸化物膜を生成させる方法を開発し、この方法によって薄くてかつ均一な厚さの金属酸化物膜を形成することができるようになり、特に多層の金属酸化物膜を形成することが可能になった。

これらの多層膜被覆粉体はある基体粒子だけが備える性質のほかに別の性質を合わせ持ち、複合した機能を有する粉体として、主に顔料および化粧品原料用粉体等に用いることが試みられた。

しかしながら、金属や金属化合物を基体とする粉体はインキに使用する場合、比重が大きく使用前に液中で沈降しやすいため、分散が容易でなく均一化しにく

THIS PAGE BLANK (USPTO)

いという問題がある。また、インキ用粉体やプラスチック用フィラーなどに用いるためには着色が必要であるが、メカノケミカル法では顔料自体も粉碎されるため、顔料粒子径が小さくなり色が薄くなるため染料などで着色することが必要となる。また、プラスチック用フィラーとして樹脂中に分散させるため混練する際にメカノケミカル法で形成された殻から粉体粒子が剥離し、このため色が変化することがあるという問題がある。

化粧品原料、特に乳液状化粧品原料についても使用しにくいという問題がある。また、例えば樹脂粉体表面に酸化チタン等の粒子を付着させた場合、使用中に表面の被覆殻から粉体粒子が剥離し、このため色が変化することがあるという問題がある。

従って、本発明の目的は、これらの問題を解消し、染料や顔料を用いずとも、軽い基体粉体に着色し流体中に分散して青、緑、黄色などの単色のカラーインキ用顔料およびプラスチック・紙用フィラーを設計することができ、安定な色調の顔料粉体を提供すること、また、マスカラやまゆずみなどの単色の着色粉体を設計することができ、かつ皮膚に有害な紫外線や赤外線を吸収することができるカラー化粧品原料とすることができる着色粉体を提供することを目的とするものである。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

発明の開示

本発明者らは、鋭意研究を進めた結果、粉体表面に屈折率の異なる多層の薄膜を形成することにより多層膜の反射光干渉波形を調整し、染料や顔料を用いずとも青、緑、黄色などの安定な色調の着色粉体が見出され、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は下記的手段により達成することができる。

(1) 比重 0.1 ~ 10.5 の基体粒子の表面に複数の屈折率の異なる被膜層を有することを特徴とする多層膜被覆粉体。

(2) 基体粒子が球状または破碎の粒子であることを特徴とする前記(1)の多層膜被覆粉体。

(3) 複数の被膜層の少なくとも1層が無機金属化合物層であることを特徴とする前記(1)の多層膜被覆粉体。

(4) 前記無機金属化合物層が金属酸化物膜層であることを特徴とする前記(3)の多層膜被覆粉体。

(5) 金属酸化物膜の少なくとも1層が、金属アルコキシドの加水分解により形成されたものであることを特徴とする前記(4)の多層膜被覆粉体。

(6) 金属酸化物膜の少なくとも1層が、金属塩水溶液の反応の反応により形成されたものであることを特徴とする前記(4)の多層膜被覆粉体。

(7) 複数の被膜層の少なくとも1層が金属層または合金層であることを特徴とする前記(1)の多層膜被覆粉体。

(8) 複数の被膜層の少なくとも1層が有機物層であることを特徴とする前記(1)の多層膜被覆粉体。

(9) 前記各単位被膜層の膜厚の設定は、下記式(1)：

$$N \times d = m \times \lambda / 4 \quad (1)$$

(但し、Nは複素屈折率、dは基本膜厚、mは整数(自然数)、 λ は前記干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムの波長を表し、Nは下記式(2)：

$$N = n + i \kappa \quad (2)$$

(nは各単位被膜層の屈折率、iは複素数、 κ は減衰係数を表す)]

を満たす基本膜厚とし、屈折率の減衰係数 κ による位相ずれ、膜界面での位相ず

THIS PAGE BLANK (USPTO)

れ、屈折率の分散および粒子形状に依存するピークシフトからなる関数より、各単位被膜層が前記特定の同一波長の干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムを有するように、該各単位被膜層の実膜厚を補正したものであることを特徴とする前記（１）の多層膜被覆粉体。

（１０）前記（１）～（８）のいずれかの多層膜被覆粉体を用いた顔料粉体。

（１１）前記（１）～（８）のいずれかの多層膜被覆粉体を用いた化粧品用原料。

本発明において、多層膜被覆粉体の基体を構成する比重 0.1～10.5 の基体粒子は特に限定されるものではなく、有機物でも無機物でもよい。この場合、基体の比重は流動性、浮遊性の面から 0.1～5.5 が好ましく、より好ましくは 0.1～2.8 の範囲である。基体の比重が 0.1 未満では液体中の浮力が大きすぎ、膜を多層あるいは非常に厚くする必要があり、不経済である。一方、10.5 を超えると、浮遊させるための膜が厚くなり、同様に不経済であり、さらに化粧品などの場合、粒径が大きすぎるとザラザラとした触感があり不適である。顔料粉体、化粧品用原料粉体においては、後述する被覆膜製膜工程の焼成の熱による影響を受けないことから無機物が好ましい。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

樹脂粒子の具体例としては、セルロースパウダー、酢酸セルロースパウダー、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリエステル、メラミン樹脂、ポリウレタン、酢酸ビニル樹脂、ケイ素樹脂、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、エチレン、プロピレン及びこれらの誘導体の重合または共重合により得られる球状または破砕の粒子などが挙げられる。特に好ましい樹脂粒子はアクリル酸またはメタアクリル酸エステルの重合により得られる球状のアクリル樹脂粒子である。

無機物としてはシラスバルーン（中空ケイ酸粒子）などの無機中空粒子、微小炭素中空球（クレカスフェア）、電融アルミナバブル、アエロジル、ホワイトカーボン、シリカ微小中空球、炭酸カルシウム微小中空球、炭酸カルシウム、パーライト、タルク、ベントナイト、カオリン等を用いることができる。

本発明の多層膜被覆粉体において、比重0.1～10.5の基体粒子の表面に形成される複数の被膜層は、それらの屈折率が互いに異なるものであることが必要であり、それらの被膜層を構成する材料は無機金属化合物、金属または合金、および有機物のうちから任意に選択することが望ましい。

この複数の被膜層は、いずれも緻密で連続した膜であることによって、その特性を優れたものとすることができる。

被膜層を構成する無機金属化合物としては、その代表的なものとして金属酸化物が挙げられ、具体例として例えば鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム、ケイ素、カルシウム、マグネシウム、バリウムなどの酸化物、あるいはチタン酸バリウム、チタン酸鉛など、これらの複合酸化物が挙げられる。さらに、金属酸化物以外の金属化合物としてはフッ化マグネシウム、フッ化カルシウムなどの金属ふっ化物、鉄窒化物などの金属窒化物、硫化亜鉛、硫化カドミウムなどの金属硫化物、炭酸カルシウムなどの金属炭酸塩、磷酸カルシウムなどの金属磷酸塩、金属炭化物などが挙げられる。特に、シリカ等は、多層膜被覆粉体としての特性を良く与えるものである。

被膜層を構成する金属単体としては金属銀、金属コバルト、金属ニッケル、金

THIS PAGE BLANK (USPTO)

属鉄などが挙げられ、金属合金としては鉄・ニッケル合金、鉄・コバルト合金、鉄・ニッケル合金窒化物、鉄・ニッケル・コバルト合金窒化物などが挙げられる。

被膜層を構成する有機物としては、基体を構成する上記の有機物と同一でも異なってもよく、特に限定されるものではないが、好ましくは樹脂である。樹脂の具体例としては、セルロース、酢酸セルロース、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリエステル、メラミン樹脂、ポリウレタン、酢酸ビニル樹脂、ケイ素樹脂、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、エチレン、プロピレン及びこれらの誘導体の重合体または共重合体などが挙げられる。

このように、被膜層を構成する材料として種々の材料を使用することができるが、それらの材料の組合せは各被膜層の屈折率を考慮した上で、顔料や塗料の種類、目的、被塗布物などに応じて適宜選択することが必要である。

粉体が化粧品原料用の場合、当然のことながら最外層の被膜層を構成する材料は生体に対して不活性であるか、少なくとも悪影響を及ぼさないものでなければならない。そのような材料の代表例として二酸化チタンを挙げることができる。

また、二酸化チタンは、UV波を特異的に吸収するという性質を持つことから、有効であるといえる。また、金属膜と酸化チタン膜を使用し、膜厚を適当に制御することにより、赤外域全域において高い反射率を有する粉体とすることができ、UVならびにIRカット化粧料とすることもできる。

被覆層に有機物を用いる場合、他の層については、金属酸化物膜からなるものであることが好ましい。

本発明において、被覆される有機物粉体の形状はどのような形状でもよい。例えば粉砕物のような不定形でも被覆および着色は可能であるが、特に球状のものが好ましい。

本発明の多層膜被覆粉体の粒径は、特に限定されず、目的に応じて適宜調整することができるが、通常は $0.01\mu\text{m}$ ～数mmの範囲である。ただし、カラーの場合には可視光干渉を用いた色材とする場合には、粒径を $0.06\sim1000\mu\text{m}$ にするのが好ましい。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

前記複数の被膜層を構成する各単位被膜層は、特定の同一波長の干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムを有するように各単位被膜層の膜厚を設定したものであることが望ましい。さらに好ましくは、各単位被膜層の膜厚の設定は、下記式(1)：

$$N \times d = m \times \lambda / 4 \quad (1)$$

〔但し、 N は複素屈折率、 d は基本膜厚、 m は整数(自然数)、 λ は前記干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムの波長を表し、 N は下記式(2)：

$$N = n + i \kappa \quad (2)$$

(n は各単位被膜層の屈折率、 i は複素数、 κ は減衰係数を表す)〕

を満たす基本膜厚とし、屈折率の減衰係数 κ による位相ずれ、膜界面での位相ずれ、屈折率の分散および粒子形状に依存するピークシフトからなる関数より、各単位被膜層が前記特定の同一波長の干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムを有するように、該各単位被膜層の実膜厚を補正したものである。

その膜の形成方法としては、その形成する物質に応じて次のような方法を挙げることができるが、その外の方法を使用することもできる。

(1) 有機物膜(樹脂膜)を形成する場合

a. 液相中での重合法

基体となる粒子を分散させて乳化重合させることにより、その粒子の上に樹脂膜を形成させる方法などが使用できる。

b. 気相中での製膜法(CVD)(PVD)

(2) 無機金属化合物膜を形成する場合

THIS PAGE BLANK (USPTO)

により、基体粒子の表面に2層の、高屈折率の金属酸化物膜と低屈折率の金属酸化物膜を有する粉体を得られる。さらに、この金属酸化物膜を形成する操作を繰り返すことにより、多層の金属酸化物膜をその表面上に有する粉体を得られる。その際、前記したように、高屈折率の金属酸化物膜と低屈折率の金属酸化物膜が交互に設けられている粉体とすることにより、高い反射率を有する粉体を得られ、白色度の高い粉体となる。

基体粒子または金属酸化物膜の表面に金属膜を設ける手段としては、上記無電解メッキ法による他、接触電気メッキ法によって設けることもでき、またスパッタリング法によって設けることもできる。しかしながら、接触電気メッキ法では粉体が電極に接触しないときにはメッキされず、スパッタリング法においては、粉体に金属蒸気が均一に当たらず、いずれの方法も各粉体ごとに被覆される膜厚が異なる。これに対して、無電解メッキによる皮膜形成法では緻密で均一な膜を形成でき、かつ膜厚を調節しやすいので好ましい。また金属膜は、金属酸化物膜と同様に皮膜形成後に加熱処理することが好ましい。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

以下、図面を参照しながら本発明をさらに詳しく説明する。図1は、本発明の多層膜被覆粉体の概念的構造を示す断面図であって、比重0.1～10.5の基体粒子1を核とし、その表面に2層の、屈折率の異なる被膜層2、3がそれぞれ設けられている。

また、基体粒子の表面に形成する屈折率の異なる交互被覆膜の各層の厚さを調整することにより特別の機能を与えることができる。例えば、基体粒子の表面に、屈折率の異なる交互被覆膜を、次の式(1)を満たすように、被膜を形成する物質の屈折率 n と可視光の波長の4分の1の整数 m 倍に相当する厚さ d を有する交互膜を適当な厚さと枚数設けると、特定の波長 λ の光(フレネルの干渉反射を利用したもの)が反射または吸収される。

$$n d = m \lambda / 4 \quad (1)$$

この作用を利用して、基体粒子の表面に目標とする可視光の波長に対し式(1)を満たすような膜の厚みと屈折率を有する酸化物膜を製膜し、さらにその上に屈折率の異なる酸化物膜を被覆することを1度あるいはそれ以上交互に繰り返すことにより可視光域に特有の反射あるいは吸収波長幅を有する膜が形成される。このとき製膜する物質の順序は次のように決める。まず基体の屈折率が高いときには第1層目が屈折率の低い膜、逆の関係の場合には第1層目が屈折率の高い膜とすることが好ましい。

膜厚は、膜屈折率と膜厚の積である光学膜厚の変化を分光光度計などで反射波形として測定、制御するが、反射波形が最終的に必要な波形になるように各層の

THIS PAGE BLANK (USPTO)

膜厚を設計する。例えば、図2に示すように、多層膜を構成する各単位被膜の反射波形のピーク位置がずれた場合に白色の粉体となり、一方、図3に示すように各単位被膜の反射波形のピーク位置を精密に合わせると、染料や顔料を用いずとも青、緑、黄色などの単色の着色粉体とすることができる。

ただし、実際の粉体の場合、粉体の粒径、形状、膜物質および基体粒子物質の相互の界面での位相ずれ及び屈折率の波長依存性によるピークシフトなどを考慮して設計する必要がある。基体上に形成する膜の厚さについて、分かりやすく説明すると、平行平面に形成される平行膜によるフレネル干渉は上記式(1)の n を次の式(2)の N に置き換えた条件で設計する。平行平板面に平行膜を形成する場合でも金属膜が含まれる場合には、式(2)の金属の屈折率 N に減衰係数 κ が含まれる。なお、透明酸化物(誘電体)の場合には κ は非常に小さく無視できる。

$$N = n + i\kappa \quad (i \text{ は複素数を表す}) \quad (2)$$

この減衰係数 κ が大きいと、膜物質および基体粒子物質の相互の界面での位相ずれが大きくなり、さらに多層膜のすべての層に位相ずれによる干渉最適膜厚に影響を及ぼす。

これにより幾何学的な膜厚だけを合わせてもピーク位置がずれるため、特に単色に着色する際に色が淡くなる。これを防ぐためには、すべての膜に対する位相ずれの影響を加味し、コンピュータシミュレーションであらかじめ膜厚の組合せが最適になるように設計する。

さらに、金属表面にある酸化物層のための位相ずれや、屈折率の波長依存性によるピークシフトがある。これらを補正するためには、分光光度計などで、反射ピークや吸収ボトムが最終目的膜数で目標波長になるよう最適の条件を見出すことが必要である。

球状粉体などの曲面に形成された膜の干渉は平板と同様に起こり、基本的にはフレネルの干渉原理に従う。したがって、着色方法も図2および図3のように白色および単色に設計することができる。ただし曲面の場合には、粉体に入射し反射された光が複雑に干渉を起こす。これらの干渉波形は膜数が少ない場合には平板とほぼ同じである。しかし、総数が増えると多層膜内部での干渉がより複雑に

THIS PAGE BLANK (USPTO)

なる。多層膜の場合もフレネル干渉に基づいて、反射分光曲線をコンピュータシ

THIS PAGE BLANK (USPTO)

gを加えて溶解し、5分間煮沸した。冷却後、エタノール100mlを加え還元液とした。

(3層目チタニアコーティング)

金属銀-チタニアコート粉体E: 10gをエタノール250ml中に分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を55℃に保持した。これにチタンイソプロポキシド4.5gを加え攪拌した。さらにエタノール30mlと水5.5gの混合溶液を60分かけて滴下した後、2時間反応させ、十分な量のエタノールで希釈洗浄した後、真空乾燥機で180℃、8時間乾燥した。乾燥後、チタニア-金属銀コート粉体Eを得た。得られたチタニア-金属銀コート粉体Eは分散性が良く、それぞれ単粒子であった。また、この粉体の分光反射曲線のボトム波長は585nmであり、両側に向かって反射率が上昇した。最大反射率は45%で、赤紫であった。さらに、赤外域では銀膜による反射で780~910nmで反射率は上昇し続け、最大反射率は60%であった。しかし紫外域では銀膜およびチタニア膜により300nm以下の紫外光が吸収され、反射率はこの領域で5%以下であった。

上記第1~3層の屈折率および膜厚を表5に示す。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、染料や顔料を用いずとも、軽い基体粉体に着色し流体中に分散して青、緑、黄色などの単色のカラーインキ用顔料およびプラスチック・紙用フィラーを設計することができ、長期保存においても安定な色調の顔料粉体を提供することができる。

また、マスカラやまゆずみなどの原料として青、緑、黄色などの単色の着色粉体を設計することができる。この化粧品原料用粉体は染料や顔料を用いないため、染料や顔料の欠落、変質により色あせがなく、長期にわたり鮮明な色を保つことができる。また、着色だけではなく、例えばUVカット（日焼け止め）クリームやファンデーションなどの原料として紫外線や赤外線など有害な波長の電磁波を吸収して皮膚に到達しないような多層膜構造の粉体を設計することもできる。

請求の範囲

1. 比重 0.1～10.5 の基体粒子の表面に複数の屈折率の異なる被膜層を有することを特徴とする多層膜被覆粉体。
2. 複数の被膜層の少なくとも 1 層が無機金属化合物層であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の多層膜被覆粉体。
3. 前記無機金属化合物層が金属酸化物膜層であることを特徴とする請求の範囲第 3 項に記載の多層膜被覆粉体。
4. 複数の被膜層の少なくとも 1 層が金属層または合金層であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の多層膜被覆粉体。
5. 複数の被膜層の少なくとも 1 層が有機物層であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の多層膜被覆粉体。
6. 請求の範囲第 1 項～第 5 項のいずれかに記載の多層膜被覆粉体を用いた顔料粉体。
7. 請求の範囲第 1 項～第 5 項のいずれかに記載の多層膜被覆粉体を用いた化粧品用原料。
8. (削除)
9. (追加) 基体粒子が球状または破碎の粒子であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の多層膜被覆粉体。
10. (追加) 金属酸化物膜の少なくとも 1 層が、金属アルコキシドの加水分解により形成されたものであることを特徴とする請求の範囲第 3 項に記載の多層膜被覆粉体。
11. (追加) 金属酸化物膜の少なくとも 1 層が、金属塩水溶液の反応により形成されたものであることを特徴とする請求の範囲第 3 項に記載の多層膜被覆粉体。
12. (追加) 前記各単位被膜層の膜厚の設定は、下記式 (1) :
$$N \times d = m \times \lambda / 4 \quad (1)$$

〔但し、N は複素屈折率、d は基本膜厚、m は整数 (自然数)、λ は前記干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムの波長を表し、N は下記式 (2) :

THIS PAGE BLANK (USPTO)

$$N = n + i \kappa \quad (2)$$

(n は各単位被膜層の屈折率、 i は複素数、 κ は減衰係数を表す)]
 を満たす基本膜厚とし、屈折率の減衰係数 κ による位相ずれ、膜界面での位相ずれ、屈折率の分散および粒子形状に依存するピークシフトからなる関数より、各単位被膜層が前記特定の同一波長の干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムを有するように、該各単位被膜層の実膜厚を補正したものであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多層膜被覆粉体。

THIS PAGE BLANK (USPTO)